Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaf...

Ankündigung.

Der grossartige Aufschwung, welchen die Naturwissenschaften in unserer Zeit erfahren haben, ist, wie allgemein anerkannt wird, nicht zum kleinsten Maasse durch die Ausbildung und Verbreitung der Unterrichtsmittel, der Experimentalvorlesungen, Laboratorien u. s. w., bedingt. Während aber durch die vorhandenen Einrichtungen zwar die Kenntniss des gegenwärtigen Inhaltes der Wissenschaft auf das erfolgreichste vermittelt wird, haben hochstehende und weitblickende Männer wiederholt auf einen Mangel hinweisen müssen, welcher der gegenwärtigen wissenschaftlichen Ausbildung jüngerer Kräfte nur zu oft anhaftet. Es ist dies das Fehlen des historischen Sinnes und der Mangel an Kenntniss ... lchen das Gebäude d ...
Diesem ... Klassiker der exakte ... n handlicher Form und zu ... Abhandlungen der gesa ... der Lehren-den und Le ... soll dadurch ein Unterri ... Eindringen in die Wisse ... Dasselbe ist aber auch ei ... tung. Denn in jenen grun ... eime, welche inzwischen s ... en, sondern es ruhen in i ... h der Entwicklung ha ... itenden und Forschenden ... Fundgrube von Anregun ...
Die K ... ften sollen ihrem Name ... en, von der Mathematik l ... bhandlungen aus den Gebie ... k, Chemie (einschliesslic ... thalten.
Die all ... Professor Dr. Arthur ... n Ausgaben werden durc ... en Wissenschaften beso ... btheilungen



Text. (148 S.) *M* 1.80.

F ... Umschlages.

Ueber das Verhältniss

zwischen der

chemischen Zusammensetzung und der Krystallform arseniksaurer und phosphorsaurer Salze.

(Uebersetzt aus dem Schwedischen.)

Von

EILHARD MITSCHERLICH.

(1821.)

Herausgegeben

von

P. Groth.

Mit 35 Figuren im Text.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1898.

[133] # Ueber das Verhältniss zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Krystallform arseniksaurer und phosphorsaurer Salze.

Von

Eilhard Mitscherlich.

Om Förhållandet emellan Chemiska Sammansättningen och Krystallformen hos Arseniksyrade och Phosphorsyrade Salter. Stockholm, Akad. Handl. 1821, S. 4—79; ausserdem veröffentlicht in Ann. Chim. **19**, 1821, S. 350—419; Oken, Isis (Auszug) 1821, S. 65—76. Quart. J. of Sc. **14**, 1823, S. 198—206 u. 415—418; ein Auszug in Berzelius, Jahresbericht 1822, S. 67, u. 1823, S. 41, u. 1826, S. 180.

Das helle Licht, welches die Lehre von den chemischen Proportionen über die Chemie verbreitet hat, und die mechanischen Ansichten, durch welche die Atomentheorie uns die Ursache dieser bestimmten Verhältnisse begreiflich macht, ich meine den Versuch, den man gemacht hat, sich die Körper als aus Atomen zusammengesetzt vorzustellen, deren Anzahl sich durch die bestimmten Proportionen der Verbindungen zu erkennen giebt, veranlasste mich, Versuche zur Prüfung der Hypothese anzustellen, dass verschiedene Elemente, mit einer gleichen Anzahl Atome von einem oder mehreren anderen gemeinsamen Elementen vereinigt, z. B. brennbare Körper mit Sauerstoff und einer Säure, gleich krystallisiren, und dass die Gleichheit in der Krystallform ganz und gar von der Anzahl der Atome und nicht von der Verschiedenheit der Elemente (in dem angeführten Beispiele der brennbaren Körper) bestimmt wird. Der Zufall liess mich meine ersten Versuche mit einer Reihe von Verbindungen anstellen, wo dieses bei

einer grossen Anzahl so vollständig eintraf, dass ich nahe daran war, diese Hypothese als völlig richtig anzusehen. Diese Versuche wurden mit verschiedenen einfach- und doppelschwefelsauren Salzen, mit Kali, Ammoniak, Bittererde, Eisen- und Manganoxydul, Zink-, Kupfer-, Kobalt- und Nickeloxyd angestellt, als ich sie aber nachher auch auf Verbindungen dieser Basen mit anderen Säuren, die in atomistischer Hinsicht eine derjenigen der Schwefelsäure gleichartige Zusammensetzung haben, oder auf schwefelsaure Salze mit anderen gleichartig zusammengesetzten Basen ausdehnte, fand ich, dass diese Gleichheit in der Krystallform nicht unbedingt vorhanden war. Hierdurch wurde ich wieder auf eine Zusammenstellung der Verbindungen in Gruppen hingeführt, deren Zusammensetzung nach den Ansichten der Atomentheorie gleichartig zu sein schien, um dadurch die [**134**] Gleichheit oder Verschiedenheit zu ermitteln, die sich in ihrer Krystallform finden könnte. Aus diesen, wie ich sie nennen möchte, sondirenden Versuchen, die ich darüber anstellte, schien allgemein hervorzugehen, dass gewisse Elemente die Eigenschaft besitzen, in Verbindung mit einer gleichen Anzahl Atome von einem oder mehreren gemeinsamen Elementen einander gleiche Krystallformen hervorzubringen, und dass die Elemente in dieser Hinsicht in gewisse Gruppen eingetheilt werden können. Der Bequemlichkeit wegen habe ich die Elemente, die derselben Gruppe angehören, um einen mehr bestimmten technischen Ausdruck als »gleichartig« zu erhalten, als isomorphe bezeichnet. Es ist mir gleichwohl noch nicht möglich gewesen zu untersuchen, wie viele solche isomorphe Gruppen es giebt, und alle Elemente zu bestimmen, die der einen oder der anderen dieser Gruppen angehören, was vielleicht mehr ist, als ein einzelner Mensch ausführen kann; da ich aber zu finden geglaubt habe, dass sich hier der Forschung ein neues Feld öffnet, und da der Schlüssel zur Klarlegung einer für die Theorie der Chemie ganz wichtigen Frage, die auf den künftigen Stand der Mineralogie einen ziemlich wesentlichen Einfluss ausüben wird, gewissermaassen gegeben ist, so habe ich geglaubt, diese Idee zur allgemeinen Prüfung und weiteren Entwickelung darlegen zu müssen, um so mehr, als meiner Ansicht nach meine Versuche schon so viel ergeben, dass die Idee nicht als ganz unrichtig betrachtet oder ganz verworfen werden kann.

Ich habe meine Versuche mit den erwähnten schwefelsauren

Salzen und das Ergebniss, welches sie zu liefern schienen, in den Abhandlungen der Akademie zu Berlin für die Jahre 1818 und 1819 und in den Annales de Chimie et de Physique, Juillet 1820, veröffentlicht.

Nachdem es Abbé *Haüy*, dem wir unsere hauptsächlichsten Kenntnisse in der Krystallographie zu verdanken haben, in seinen ersten Arbeiten in diesem von ihm so gut wie neu geschaffenen Zweige der Wissenschaft geglückt war, durch die Verschiedenheit in der Krystallform zu unterscheiden, was die Mineralogen vor ihm vermischt hatten, und durch die Gleichheit in der Krystallform die Chemie so gut wie zu nöthigen, die Gleichheit in der Zusammensetzung bei Stoffen anzuerkennen, die von den Mineralogen früher geschieden worden waren, stellte er den Grundsatz auf, dass dieselbe Krystallform, sofern sie nicht den sogenannten regulären Formen angehört, dieselben Grundstoffe, in demselben Verhältniss vereinigt, voraussetzt. Die Anzahl der Fälle, wo dieser Grundsatz von der Chemie unverkennbar bekräftigt wurde, überwog im Anfange die Zahl derjenigen, wo ihm die chemische Analyse widersprach, in dem Grade, dass *Haüy* sich veranlasst fühlte, diesen Widerspruch mehr als eine Folge des noch wenig vollkommenen Zustandes der Mineralanalyse zu betrachten, als in ihm einen Grund zu sehen, Ausnahmen **[135]** von der Regel zu vermuthen, weshalb er die Krystallform als das hauptsächlichste Kennzeichen einer jeden im Mineralreiche vorkommenden chemischen Verbindung, d. h. einer jeden bestimmten mineralogischen Species, annahm. Die Richtigkeit dieses Grundsatzes ist nachher durch ziemlich zahlreiche neue Versuche bekräftigt worden, so dass sowohl *Haüy*, wie andere, der von ihm gestifteten Schule angehörende, Mineralogen ihn nicht nur als einen bewiesenen, sondern, ich möchte beinahe sagen, als einen unbestreitbaren Satz ansehen. Es möge mir gestattet sein, hier mit Uebergehung dessen, was meine zu rein theoretischem Zwecke angestellten Versuche darthun, auf die Arbeiten zu verweisen, welche die Herren *Rose* *) und *v. Bonsdorff* **) der Königlichen Akademie der Wissenschaften über die in der Form der Pyroxene und der Amphibole krystallisirenden Mineralien vorgelegt haben, um zu zeigen, dass der von *Haüy* aufgestellte Satz keine allgemeine

*) Kongl. Vetenskaps-Academ. Handl. år 1820, S. 319.
**) Siehe weiter hinten.

Geltung hat. Es ist begreiflich, dass Ergebnisse, die gegen die Maximen einer ganzen Schule, und dazu einer so anerkannt verdienstvollen wie *Haüy*'s Schule, streiten, nicht ohne Widersprüche und Versuche zu ihrer Widerlegung geblieben sind. Es sind mir in der That mehrere Einwürfe gemacht worden*); die Beispiele aber, die man dabei angeführt hat, sind im Allgemeinen Verbindungen derselben Elemente in verschiedenen Proportionen gewesen, welchen letzteren der Mineraloge gewöhnlich weniger Aufmerksamkeit als der Chemiker schenkt, die aber einen ganz wesentlichen Einfluss auf die Verschiedenheit in der Krystallform haben. Ich habe, anstatt Zeit auf die Beantwortung von Einwürfen zu verwenden, die im Anfange der Entwickelung einer neuen Idee oft von solcher Beschaffenheit sein können, dass ihre Beantwortung oder richtige Erörterung erst nach einer vollkommenen Entwickelung des Gegenstandes und der Kenntniss neuer Thatsachen möglich ist, geglaubt, meine Untersuchungen fortsetzen und die Richtigkeit der von mir aufgestellten Idee sorgfältig durch eigene Versuche prüfen zu müssen, unbekümmert darum, ob ihr im Anfange die Aufmerksamkeit zu Theil wird, die sie meiner Ueberzeugung nach später sicher wecken wird. Und ich werde mir keine Vorwürfe machen, wenn es sich später zeigen sollte, dass mein Gedanke allgemeiner war, als es die Erfahrung nachher bestätigt, indem es bei einer solchen vorläufigen Untersuchung unbedingt nothwendig ist, die Idee in ihrer grössten Allgemeinheit aufzufassen, um eine vollständige Kenntniss von den Grenzen zu erhalten, innerhalb deren sie anwendbar und richtig ist.

[**136**] Es ist durch die Versuche des Herrn Professors *Berzelius* dargethan, dass die Säuren des Arseniks und des Phosphors (d. h. die Phosphorsäure und die phosphorige Säure, die Arseniksäure und die arsenige Säure) eine gleichartige und von derjenigen der Säuren anderer säurebildender Radicale abweichende Zusammensetzung zeigen und bei ihrer Verbindung mit Basen demselben Gesetze folgen, das aber von demjenigen verschieden ist, welches bei der Verbindung aller anderer bisher untersuchter oxydirter Körper allgemein zu gelten scheint**). Diese Säuren schienen mir auf Grund der Gleichheit ihrer Zusammensetzung für die Prüfung meines hier oben angeführten Gedankens besonders

*) Annales de Chimie et de Physique. Août 1820.
**) Berzelii Lärbok i Kemien, 3. Theil, S. 31.

geeignet zu sein, und die Versuche, die ich mit ihnen angestellt habe, sprechen für ihre Richtigkeit und bilden den Gegenstand für die Abhandlung, die ich nun der Königlichen Akademie der Wissenschaften unterbreite.

Ich habe diese Abhandlung in mehrere Abtheilungen getheilt, von denen die erste für die Beurtheilung des Ergebnisses erforderliche krystallographische Bemerkungen enthält, und die anderen die eigentliche Untersuchung der Salze behandeln. Die chemischen Versuche habe ich zum grossen Theile im Laboratorium des Herrn Professors *Berzelius* ausgeführt, wodurch ich in der Lage gewesen bin, alle die schärferen analytischen Methoden kennen zu lernen und anzuwenden, welche die chemische Analyse gegenwärtig darbietet. In krystallographischer Hinsicht bin ich im Wesentlichen *Haüy* gefolgt, dessen Theorie von der Bildung secundärer Flächen in einer befriedigenden Weise mit allen neuen Untersuchungen übereinstimmt, und zur Bezeichnung der Krystallflächen habe ich mich seiner Methode bedient. Dagegen habe ich seine Berechnungsweise nicht angewendet, da ich glaubte, mittelst meiner Methode leichter zum Ziele zu kommen. Diese Methode habe ich in einer eigenen Abtheilung zu entwickeln gesucht. Aus der Symmetrie der Flächen und aus deren Durchgängen, wo solche sich finden, habe ich die Grundform zu bestimmen gesucht, und nachdem ich die Stellung der Flächen studirt hatte, maass ich mit dem *Wollaston*'schen Goniometer die Winkel der Grundform und diejenigen, welche nicht aus dem Parallelismus von Kanten berechnet werden können. Aus diesen gemessenen Elementen wurden, unter Anwendung der krystallographischen Theorie, alle Winkel der Krystalle abgeleitet. Ich habe die Krystalle nach denselben Regeln gezeichnet, welche die Architekten bei der Zeichnung ihrer geometrischen Aufrisse und Pläne befolgen. Die Winkel in den Zeichnungen sind also den wirklichen Winkeln gleich, und alle an den Krystallen parallelen Kanten sind auch in den Zeichnungen parallel.

Hier folgt eine neue Methode der Berechnung der Krystallformen. Diese bringt ausserdem *Mitscherlich* in einer besonderen Abhandlung (Annales des Mines 9, 1824: Sur la méthode de calculer les angles des cristaux et le rapport [137] de position de leurs faces). Sie beruht darauf, dass die sphärische Trigonometrie angewendet wird, während früher von *Haüy* u. s. w. die ebene Trigonometrie zur Verwendung kam. *Mitscherlich* selbst sagt in dem französischen Werke wie folgt: »*Haüy* und seine Schüler benutzen nur die ebene Trigonometrie; sie ist indessen nur anwend-

bar, wenn die Dimensionen oder die Axen der Grundformen in einer einfachen Beziehung zu einander stehen, was in der That in der Classe der Grundformen, welche *Haüy* ‚formes limites‘ nennt, der Fall ist. Bei allen anderen Grundformen, die man durch genaue Instrumente festgestellt hat, findet sich dieses einfache Verhältniss nicht. Die Messungen von *Malus*, *Wollaston*, *Biot*, *Phillips* haben bewiesen, dass die Annahme eines einfachen Verhältnisses der Dimensionen, auf welches allein die Methode von *Haüy*, obgleich immer mit grossen Schwierigkeiten und Umwegen, anwendbar ist, nicht auf den Thatsachen begründet ist.«

Untersuchung der phosphorsauren und arseniksauren Salze.

Bei der Untersuchung der Säuren des Phosphors fand Professor *Berzelius* eine Ausnahme von der allgemeinen Regel, die er bis dahin bei der Verbindung der Körper mit Sauerstoff beobachtet hatte, nämlich, dass die Mengen Sauerstoff, welche der Phosphor aufnimmt, um Phosphorsäure und phosphorige Säure zu bilden, sich wie 3 zu 5 verhalten. Er hat dieses Verhältniss nicht nur durch die Bestimmung der Zusammensetzung der beiden Säuren, sondern auch durch Analysen einer grossen Anzahl phosphorsaurer Salze bewiesen. *Dulong* erhielt zu derselben Zeit, ohne dass er *Berzelius*' Arbeit kannte, ein gleiches Ergebniss. Dasselbe Verhältniss fand *Berzelius* durch eine lange Reihe von Versuchen auch bei der arsenigen Säure und der Arseniksäure*).

*) Es möge mir gestattet sein, hier einige eigene Versuche hinzuzufügen. In einer über einer Lampe gut geblasenen Schale mit breitem Rande, die, um nichts durch Spritzen zu verlieren, mit einem Trichter so lange bedeckt war, wie sich einige Gasarten entwickelten, oxydirte ich arsenige Säure und Arsenik mit Salzsäure, wozu ich Salpetersäure in kleinen Portionen setzte. Die Operation wurde auf einer kleinen Sandkapelle ausgeführt, die ich gelinde mit einer Spirituslampe erwärmte. Die Schale mit der Arseniksäure wurde sodann etwas stärker erhitzt, um die ganze Menge der Salzsäure auszutreiben, und nachher gewogen. Hierauf wurde sie von Neuem in einem Platinatiegel erhitzt und dann wieder gewogen, hatte aber nicht an Gewicht verloren, denn um die Salzsäure und das Wasser auszutreiben, war keine hohe Temperatur erforderlich, und ich vermied es sorgfältig, ihr den Grad von Hitze zu geben, bei welchem die Arseniksäure zersetzt werden konnte.

100 Theile arsenige Säure nahmen

	beim ersten Versuche	16,94
	beim zweiten Versuche	15,92
im Mittel		16,43 Theile Sauerstoff auf, und

[138] Die Anzahl der Proportionen Sauerstoff, welche beide Säuren enthalten, bestimmt wohl jetzt schon das Verhältniss, in welchem dieselben sich mit den Basen verbinden, man wird aber weiter hinten die grösste Gleichheit auch in jeder anderen Hinsicht entdecken, und es giebt in Wahrheit für jedes arseniksaure Salz ein entsprechendes unter den phosphorsauren. Beide besitzen gleiche Proportionen Krystallwasser und beinahe gleiche Löslichkeit in Wasser und Säuren, mit einem Worte: sie sind in keiner anderen Hinsicht als darin verschieden, dass das Radical in dem einen Salze Arsenik, in dem anderen Phosphor ist.

Wird Phosphorsäure oder Arseniksäure so lange zu kohlensaurem Natron zugesetzt, bis die Lösung Lackmuspapier nicht mehr verändert, so kann man kein krystallisirtes Salz erhalten; wird ein Ueberschuss von Natron zugesetzt, so erhält man grosse schöne Krystalle, in denen der Sauerstoff in der Basis sich zum Sauerstoff in der Säure wie 2 : 5 verhält. Die Verbindung der Arseniksäure und der Phosphorsäure mit Kali krystallisirt nicht allein, sondern nur als Doppelsalz mit arseniksaurem oder phosphorsaurem Natron. Auch dieses fordert einen Ueberschuss von Basis.

Arseniksaures oder phosphorsaures Ammoniak krystallisirt auch nur mit einem Ueberschuss von Basis, in gleicher Weise wie die Doppelsalze, die von ihm mit arseniksaurem und phosphorsaurem Natron gebildet werden. Die Salze, die diesen Sättigungsgrad besitzen, werden von *Berzelius* neutrale arseniksaure oder phosphorsaure Salze benannt, und ich habe in dieser Abhandlung ebenfalls diese Benennung angewendet.

---

100 Theile Arsenik nahmen

beim ersten Versuche	53,5
beim zweiten Versuche	53,0
beim dritten Versuche	54,75
im Mittel	53,75 Theile Sauerstoff auf,

folglich nehmen 100 Theile Arsenik 32,05 Sauerstoff, um arsenige Säure, und 53,75 Theile Sauerstoff auf, um Arseniksäure zu bilden.

$$32{,}05 : 53{,}75 = 1 : 1{,}677.$$

Dieses Verhältniss ist so nahe 1 : 1,666, dass man deutlich sieht, dass die Menge des Sauerstoffes wie 3 zu 5 ist. Ich weise im Uebrigen nicht weiter auf diese meine eigenen Bestimmungen hin, da wir die genaueren Angaben haben, die Professor *Berzelius* geliefert hat.

Wird Chlorbarium mit phosphorsaurem oder arseniksaurem Natron oder mit einem der vorgenannten Salze mit der Vorsicht gefällt, dass man die Lösung nur allmählich zusetzt, so reagirt die überstehende Flüssigkeit völlig neutral und wird nicht durch Ammoniak getrübt.

[139] Analysirt man die niedergeschlagenen Barytsalze, so findet man, dass sie einen gleichen Sättigungsgrad wie die vorher angeführten Salze haben. Dieses ist auch mit dem Blei der Fall*).

Wenn man zu den voraus angeführten alkalischen Salzen noch einmal so viel Säure hinzusetzt, wie sie enthalten, so erhält man saures phosphorsaures Kali, Natron und Ammoniak, deren Lösungen sauer reagiren und worin der Sauerstoff der Basis sich zum Sauerstoff in der Säure wie 1 : 5 verhält. Wird eine Lösung von diesen Salzen zu Chlorbarium hinzugesetzt, so entsteht kein Niederschlag, denn der arseniksaure und phosphorsaure Baryt ist bei diesem Sättigungsgrade löslich in Wasser. Man erhält beide Barytsalze krystallisirt, wenn man die neutralen Verbindungen in Arseniksäure oder Phosphorsäure auflöst**).

---

*) Der neutrale arseniksaure Baryt besteht, nach der Untersuchung von *Berzelius*, aus

Baryt	57,06
Arseniksäure	42,94;

der neutrale phosphorsaure Baryt aus

Baryt	68,02
Phosphorsäure	31,98;

das neutrale arseniksaure Blei aus

Bleioxyd	65,86
Arseniksäure	34,14;

das neutrale phosphorsaure Blei aus

Bleioxyd	75,842
Phosphorsäure	24,158.

Siehe die Abhandlung in Fysik etc. B. V, S. 402 und 761.

**) Der phosphorsaure Baryt nimmt, um in das saure Salz überzugehen, noch einmal so viel Säure auf. Siehe die Abhandlung in Fysik etc. B. V, S. 702.

Ich habe den sauren arseniksauren Baryt untersucht: 1,014 g wasserfreie Krystalle wurden in Wasser aufgelöst und mit Schwefelsäure niedergeschlagen. Ich erhielt 0,620 schwefelsauren Baryt; diese enthalten 0,4069 Baryterde, folglich besteht saurer arseniksaurer Baryt aus

Baryterde	40,13
Arseniksäure	59,87.

Werden Salze von Kalkerde, Zinkoxyd, Kupfer- oder Silberoxyd und von mehreren anderen Basen mit einem neutralen phosphorsauren oder arseniksauren Salz gefällt, so reagirt die Flüssigkeit ziemlich stark sauer, und man ist genöthigt, viel Ammoniak zuzusetzen, um sie zu sättigen. In den niedergeschlagenen Salzen verhält der Sauerstoff der Basis sich zu demjenigen der Säure wie 3 : 5.

[**140**] Löst man neutrale phosphorsaure und arseniksaure Salze, z. B. die Natronsalze, auf, so reagiren sie alkalisch. Ich versetzte eine Lösung dieser Salze so lange mit Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit neutral wurde, es war mir aber gleichwohl nicht möglich, diesen Punkt genau zu treffen, denn wenn das Lackmuspapier sich röthet, wird das Curkuma- und Rhabarberpapier noch braun gefärbt. Nachher gab ich viel Salzsäure hinzu, schlug die Lösung mit Chlorbarium nieder und berechnete aus dem schwefelsauren Baryt die Schwefelsäure, die zur Sättigung erforderlich gewesen war. Bei der Wiederholung des Versuches wich das Ergebniss etwas von dem soeben angeführten ab; so viel ging daraus aber unverkennbar hervor, dass die zugesetzte Säure ein Drittel der Basis sättigte. Setzt man zu neutralen arseniksauren oder phosphorsauren Salzen so viel Arseniksäure oder Phosphorsäure hinzu, dass sie wie neutrale Salze auf die Pigmente reagiren, und fällt man sodann damit Chlorbarium, so erhält man einen Niederschlag, der ein neutrales Barytsalz ist, die Flüssigkeit aber reagirt stark sauer, und ein Zusatz von Ammoniak giebt einen bedeutenden Niederschlag, denn es hatte sich hier ein saures Barytsalz gebildet.

Folglich besitzen diese Salze, wenn sie aufgelöst und wenn sie krystallisirt sind, einen verschiedenen Sättigungsgrad. Das phosphorsaure und das arseniksaure Natron lässt, wenn es aus einer Flüssigkeit auskrystallisirt, die schon eine basische Reaction zeigt, einen Theil der Basis übrig. Das Kalisalz dagegen lässt einen Theil der Säure übrig und krystallisirt als ein saures Salz. Feuchtet man Lackmuspapier mit der Lösung dieses sauren Salzes an und lässt man es nachher trocknen, so nimmt es wieder seine Farbe an, denn das Salz

---

Der saure arseniksaure Baryt, in welchem der Sauerstoff der Basis sich zu demjenigen der Säure wie 1 : 5 verhält, besteht nach *Berzelius*' Atomgewichten aus 39,91 Baryterde und 60,09 Arseniksäure.

nimmt bei seiner Krystallisation die Säure wieder auf, welche das Lackmuspapier röthete.

Es ist im Allgemeinen ziemlich leicht, den Sättigungsgrad eines phosphorsauren oder arseniksauren Salzes zu bestimmen. Die neutralen Salze fällt das Chlorbarium, und die Flüssigkeit zeigt neutrale Reaction und enthält keinen Baryt aufgelöst. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass der neutrale phosphorsaure oder arseniksaure Baryt etwas, wenn auch nur ganz unbedeutend löslich in Wasser ist, und dass man durch vorsichtiges Niederschlagen ein basisches Barytsalz erhalten kann. Gleichwohl ist die Menge des aufgelösten Barytsalzes eine ziemlich geringe. Die sauren arseniksauren und phosphorsauren Salze fällen das Chlorbarium nicht, der geringste Zusatz von Ammoniak aber bewirkt eine Fällung. Wenn diese Salze mehr Säure als das saure Barytsalz enthielten, so würde das zugesetzte Ammoniak keine Fällung bewirken; enthielte es mehr Basis, so würde es das Chlorbarium niederschlagen. Auch hierbei muss man die Löslichkeit des neutralen phosphorsauren oder arseniksauren Baryts berücksichtigen. Eine andere leichte Methode [**141**] ist die, die feuerbeständigen Salze mit kohlensaurem Kali oder Natron zu glühen. Dadurch wird so viel Kohlensäure ausgetrieben, dass sich ein basisches Salz bildet, in welchem der Sauerstoff in der Basis sich zum Sauerstoff in der Säure wie 3 : 5 verhält. Aus der ausgetriebenen Kohlensäure berechnet man die Menge der Arseniksäure oder der Phosphorsäure. Eine völlig genaue Analyse der arseniksauren und phosphorsauren Salze hat gleichwohl ihre grossen Schwierigkeiten. Ich werde in dem Folgenden die Methoden anführen, die ich angewendet habe; aber von keiner von ihnen kann man sagen, dass mit ihr die Genauigkeit nur annäherungsweise erreicht worden ist, mit welcher Professor *Berzelius* den Gehalt der Phosphorsäure und der Arseniksäure an Sauerstoff bestimmt hat, und wonach die Zusammensetzung der Salze sich nachher aus weniger genauen analytischen Daten mit aller Sicherheit berechnen lässt.

Saures arseniksaures und phosphorsaures Kali.

Das saure arseniksaure Kali kommt im Handel in grossen Krystallen vor; es wird in Sachsen durch Zusammenschmelzen von 1 Theil Salpeter und 1 Theil arseniger Säure bereitet. Die geschmolzene Masse wird in Wasser aufgelöst, worauf man

das Salz aus der Lösung krystallisiren lässt. Beide Salze werden am reinsten erhalten, wenn man reine Arseniksäure oder Phosphorsäure so lange mit kohlensaurem Kali versetzt, bis ein mit der Lösung geröthetes Lackmuspapier wieder blau wird. Man reinigt nachher diese Salze durch Wiederauflösen und Umkrystallisiren. Krystalle von diesen Salzen wurden in einem gewogenen Kolben erhitzt, sodann der Verlust bestimmt und das Salz nachher geglüht. Es verlor durch dieses Glühen nichts an Gewicht, denn die sauren Salze geben beim Glühen keine Säure ab.

5,230 g geschmolzenes saures arseniksaures Kali wurden mit essigsaurem Blei niedergeschlagen und gaben 10,841 g geschmolzenes arseniksaures Blei. Nachdem das überschüssige Blei mit kohlensaurem Ammoniak ausgefällt worden war, wurde die übrige Lösung eingedampft und dann durch Erhitzen in kohlensaures Kali verwandelt, das nach Zusatz von Salzsäure 2,414 g Chlorkalium gab.

10,841 neutrales arseniksaures Blei enthält nach *Berzelius* 3,692 Arseniksäure, und 2,414 Chlorkalium enthält 1,527 reines Kali; ich hatte also einen Verlust von 0,011 g. 3,692 Arseniksäure enthalten 1,281 Sauerstoff und 1,527 Kali 0,259 Sauerstoff.

$$0,259 : 1,281 = 1 : 4,94.$$

Dieses Verhältniss ist unbestreibar wie 1 : 5.

[**142**] 4 g saures arseniksaures Kali gaben bei einem Versuche 0,405 und bei einem anderen 0,4025 g Wasser. Folglich nehmen 100 Theile saures arseniksaures Kali 11,21 Wasser auf, welches die Mittelzahl dieser beiden Versuche ist. 100 Theile saures arseniksaures Kali enthalten 29,05 Kali und diese 4,924 Sauerstoff; 11,21 Wasser enthalten 9,96 Sauerstoff.

$$4,924 : 9,96 = 1 : 2,02,$$

also verhält sich in diesem Salze der Sauerstoff der Basis zu dem des Wassers wie 1 : 2. Es enthält folglich, nach *Berzelius*' Atomgewichten berechnet in 100 Theilen

63,87	Theile	Arseniksäure,
26,16	»	Kali und
9,97	»	Wasser *).

*) Nach *Thomson*'s Analyse enthält dieses Salz:

65,426	Theile	Arseniksäure,
27,074	»	Kali und
7,500	»	Wasser.

3,476 g saures phosphorsaures Kali, das mit salzsaurem Baryt vermischt und nachher mit Ammoniak versetzt worden war, gaben 7,029 phosphorsauren Baryt. Nachdem der überschüssige Baryt mit kohlensaurem Ammoniak ausgefällt und die Flüssigkeit abgedampft worden war, waren 2,177 g salzsaures Kali übrig. 7,005 des phosphorsauren Baryts gaben 7,432 schwefelsauren Baryt; diese enthielten 4,878 Baryt, und folglich enthielten die ersteren 7,029 g phosphorsaures Salz, 4,895 Baryterde und 2,134 Phosphorsäure. 2,177 Chlorkalium enthalten 1,378 Kali. Ich hatte mithin einen Ueberschuss von 0,036 g erhalten. 2,134 Phosphorsäure enthalten 1,196 Sauerstoff und 1,378 Kali 0,234 Sauerstoff.

$$0,234 : 1,196 = 1 : 5,11.$$

1,005 g saures phosphorsaures Kali gaben 0,138 und 4 g 0,550 Wasser; folglich nehmen 100 Theile wasserfreies saures arseniksaures Kali 15,913 auf, welches eine Mittelzahl dieser beiden Versuche ist; diese enthalten 14,2 Sauerstoff; 100 Theile saures phosphorsaures Kali enthalten 39,80 Kali und diese 6,746 Sauerstoff.

$$6,746 : 14,2 = 1 : 2,11.$$

In diesem Salze verhält sich also der Sauerstoff der Basis zu demjenigen der Säure wie 1 : 5 und zum Wasser wie 1 : 2; dieses macht nach den Atomgewichten des Professors *Berzelius* auf 100 Theile

52,26	Theile	Phosphorsäure,
34,56	»	Kali und
13,18	»	Wasser.

[**143**] Es ist beinahe unmöglich, die Menge des Krystallwassers eines Salzes mit äusserster Genauigkeit zu bestimmen. Wenn man ein solches Salz, das kein chemisch gebundenes Wasser enthält, z. B. Chlornatrium oder schwefelsaures Kali, glüht, so muss man eine hohe Temperatur anwenden, um die zwischen den Lamellen mechanisch zurückgehaltene Feuchtigkeit auszutreiben. Dieselbe macht gewöhnlich 0,5, oder höchstens 1 pCt. aus. Wenn das Salz vorher pulverisirt wird, so kann man, durch Trocknung desselben bei 100° Wärme, etwas Wasser daraus entfernen, doch bleibt noch immer ein grosser Theil in ihm zurück. Dieser Umstand erschwert die Bestimmung der Menge des Krystallwassers in einem Salze; denn

das nach der Trocknung des Salzes noch in ihm vorhandene Decrepitationswasser macht das Resultat zu hoch. Wenn das Salz in kleinen Prismen krystallisirt und diese Prismen sich zu einem grösseren Krystall zusammenfügen, so entstehen in diesem viele Höhlen. Diese nehmen viel Wasser auf, das zum grossen Theil durch die Pulverisirung und Trocknung des Krystalles entfernt werden kann. Wenn man ein solches Salz zerreibt, wird es im Mörser ganz nass. Noch schwerer ist es, die Menge des Krystallisationswassers bei Salzen zu bestimmen, welche bei gewöhnlicher Temperatur verwittern. Am besten ist es, sie bei niedriger Temperatur mit Papier abzutrocknen und sich dann einen kleinen Ueberschuss von Krystallwasser zu gute zu rechnen. Ich habe die Salze gewöhnlich in einem kleinen, gewogenen Kolben geglüht, dessen Hals nach der Einfüllung des Salzes zu einer feinen Spitze ausgezogen wurde. Mitunter habe ich auch einen Platinatiegel angewandt, der während der Ausführung des Versuches stets bedeckt gehalten wurde. Derselbe wurde vorsichtig erwärmt, damit das Salz langsam trocknete, so dass nichts durch Herausschleudern über die Ränder des Tiegels geworfen werden konnte.

Essigsaures Bleioxyd zersetzt die sauren arseniksauren oder phosphorsauren Salze vollkommen; denn sowohl arseniksaures wie phosphorsaures Bleioxyd sind in Essigsäure völlig unlöslich. Der Niederschlag ist zumeist ein neutrales Bleisalz; man kann gleichwohl nie mit Sicherheit wissen, ob sich nicht ausserdem ein basisches Salz gebildet hat. Werden die Salzlösungen, nachdem man essigsaures Blei im Ueberschuss hinzugesetzt hat, gekocht, so erhält man stets ein basisches Salz. Das arseniksaure oder phosphorsaure Blei muss wieder mit Schwefelsäure zersetzt werden, und da die Schwefelsäure nicht alles Blei ausscheidet, muss ausserdem Schwefelwasserstoff-ammoniak angewendet werden. Alle diese Umstände machen, dass man die Menge der Phosphorsäure oder der Arseniksäure nie ganz genau bestimmen kann.

Die basischen Bleisalze sind ohne Schwierigkeit von den neutralen zu unterscheiden, indem die letzteren leicht schmelzen und bei der Erkaltung krystallisiren, was die ersteren nicht thun.

[**144**] Mit Chlorbarium zu fällen, macht dieselben Umstände. Wenn man die sauren Salze mit Chlorbarium versetzt und nachher mit kaustischem Ammoniak fällt, so bildet sich ein basisches und ein neutrales Barytsalz. Erst durch eine Untersuchung dieses Niederschlages kann die Menge des

Baryts und der Phosphor- und Arseniksäure bestimmt werden. Mittelst anderer Methoden, z. B. durch Anwendung von Chlorcalcium, salpetersaurem Silber oder anderen Metallsalzen, die Menge der Säure zu bestimmen, ist noch unsicherer. Das Beste ist, die Menge der Basis in den Salzen zu untersuchen. Nachdem die Säure mit essigsaurem Bleioxyd ausgefällt und die Fällung abgeschieden worden ist, wird das im Ueberschuss zugesetzte essigsaure Bleioxyd mit kohlensaurem Ammoniak entfernt. Kohlensaures Bleioxyd ist völlig unlöslich in Wasser, so dass man, wenn man es auf ein Filtrum nimmt und es wäscht, weder die durch dasselbe gegangene Flüssigkeit noch das Waschwasser durch Schwefelwasserstoffammoniak getrübt findet. Die übrig gebliebene Lösung wird zur Trockene eingedampft. Wenn die trockene Masse geglüht wird, erhält man die Basis des Salzes in Verbindung mit Kohlensäure, und ihre Menge kann nun berechnet werden.

Wird Chlorbarium angewendet, so muss die im Ueberschuss zugesetzte Baryterde mit Schwefelsäure niedergeschlagen werden, aber nicht mit kohlensaurem Ammoniak, denn kohlensaure Baryterde ist nicht ganz unlöslich in Wasser. In solchem Falle wird die Basis als schwefelsaures Salz erhalten.

Es ist gleichwohl viel besser, mit Blei als mit Baryt niederzuschlagen, da das neutrale Barytsalz sich etwas, wenn auch nur unbedeutend, in Wasser löst. Seine Bildung kann nicht mit Sicherheit verhindert werden. Man kann ausserdem mit grösserer Sicherheit die Menge des Kalis oder Natrons in kohlensauren, als in schwefelsauren Salzen bestimmen, denn es ist schwer, das schwefelsaure Ammoniak auszutreiben, ohne dabei etwas von dem anderen Salze zu verlieren.

Die Flächen der Krystalle und deren Lage.

Die Grundform, ein quadratisches Oktaëder, Fig. 1, erhält man mitunter aus einer Lösung, die mehr Kali als das sauere Salz enthält. Die gewöhnliche Form ist ein Prisma, Fig. 2, mit den Flächen des Oktaëders; ausser diesen habe ich nie eine andere Form gesehen. Die Neigung der Flächen l gegeneinander fand ich durch Messung $= 90^{\circ}$.

Die Fläche P' neigt sich unter demselben Winkel gegen die zu beiden Seiten von ihr liegenden Flächen, ein Beweis dafür, dass die Form ein quadratisches Oktaëder ist. Bei mehr

als 30 Messungen, sowohl der arseniksauren, wie der phosphorsauren Salze, wurde die Neigung der Fläche *P* gegen die auf der anderen Seite der Axe [**145**] liegende Fläche zwischen 93° 50′ und 93° 30′, in den meisten Fällen zwischen 93° 40′ und 93° 31′ befunden; das Mittel von allen Messungen war 93° 36′; die Axen des Oktaëders verhalten sich also zu einander wie 1 : 1,506. Würde *P* gegen die auf der anderen Seite der Axe liegende Fläche eine Neigung von 93° 22′ haben, so wäre das Verhältniss wie 2 : 3.

Saures arseniksaures und phosphorsaures Kali.

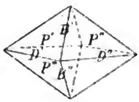


Fig. 1.

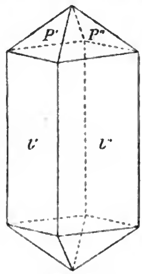


Fig. 2.

Die Winkel der Krystalle.

$P' : P'''$	=	86° 24′
$P' : P''$	=	122° 16′
$B' : B$ rückwärts	=	112° 50′
$B' : B''$	=	67° 10′
$P : l$	=	133° 12′
$l' : l''$	=	90°.

Anmerkungen.

Das saure phosphorsaure und arseniksaure Kali verändern sich an der Luft nicht und zeigen schöne spiegelnde Flächen. Ich habe einige Versuche angestellt, in den Winkeln einen Unterschied dadurch hervorzubringen, dass ich die Lösung sauer oder basisch machte. Ich habe dadurch keine constante Abweichung von den gewöhnlichen Winkeln erhalten,

doch ist es eigenthümlich, dass beim Hinzugiessen einer grossen Quantität Säure die Seitenflächen *l* beider Salze sich etwas und bei einem grossen Ueberschuss von Säure sich bedeutend biegen, wobei die Endflächen ein mattes, emailähnliches Aussehen annehmen und allen Glanz verlieren. Ein geringer Unterschied zeigte sich jedoch zwischen Krystallen aus derselben Lösung, gleichwie man nicht selten einen Unterschied von einigen Minuten zwischen den Winkeln von Krystallen aus dem Mineralreich findet, die derselben chemischen Species angehören. Ja sogar bei ein und demselben Krystall war die Neigung der Flächen, deren Winkel gleich sein sollten, etwas verschieden. Ich werde hier einige Messungen von Krystallen anführen, die ich aus fünf verschiedenen Lösungen erhalten habe:

Arseniksaures Kali.

P : *P* rückwärts =

	1)	93° 32′
		33′
		32′
		33′
	im Mittel	$93^{\circ}\ 32\frac{1}{2}'$
[146]	2)	93° 37′
		38′
	im Mittel	$93^{\circ}\ 37\frac{1}{2}'$
	3)	93° 40′
		38′
		38′
	im Mittel	$93^{\circ}\ 38\frac{2}{3}'$.

Phosphorsaures Kali.

1)	93° 40′
	39′
im Mittel	$93^{\circ}\ 39\frac{1}{2}'$
2)	93° 36′
	37′
im Mittel	$93^{\circ}\ 36\frac{1}{2}'$.

Der unbedeutende Unterschied in den Winkeln rührt von der Ausbildung der Flächen her. Nur dreimal habe ich einen

bedeutenden Unterschied bei Krystallen aus einer ziemlich sauren Lösung bemerkt. Bei Krystallen von saurem arseniksauren Kali war *P* gegen *P* rückwärts unter einem Winkel von 93° 19′ und *P″* gegen *P″* rückwärts unter einem Winkel von 94° 18′ geneigt; dieses ist der grösste Unterschied, den ich je beobachtet habe. Aus den Messungen, die ich bis jetzt an künstlichen Krystallen ausgeführt habe, ziehe ich den Schluss, dass bei guten Krystallen, die gemessen werden können, der Unterschied innerhalb 10′ liegt, und dass er sich mitunter bis auf 20′, selten aber auf mehr belaufen kann, sowie dass die Beschaffenheit der Lösung auf die Neigung der Flächen von geringem Einfluss ist.

Hat man in warmem Wasser diese Kalisalze, oder noch besser, phosphorsaures oder arseniksaures Natron oder irgend ein anderes Salz aufgelöst, das in warmem Wasser viel löslicher als in kaltem ist, und lässt man das Salz krystallisiren, so bilden sich Krystalle an einigen Theilen des Gefässes, und zwar gewöhnlich am Boden desselben. Man sieht dann das Wasser von diesen Krystallen nach der Oberfläche der Flüssigkeit hinaufziehen. Das nächste Theilchen der gesättigten Lösung giebt nämlich, wenn es mit dem gebildeten Krystall in Berührung kommt, einen Theil des aufgenommenen Salzes ab und steigt dann, dadurch leichter geworden, an die Oberfläche hinauf. Die hierbei auftretende Erscheinung zeigt viel Analogie mit der Erwärmung des Wassers.

[147] Saures arseniksaures und phosphorsaures Ammoniak.

Wenn man kaustisches Ammoniak mit Phosphorsäure oder Arseniksäure vermischt, bis das Lackmuspapier sich stark roth färbt und Chlorbarium von ihm nicht mehr gefällt wird, so erhält man Salze, die an der Luft nicht verwittern. Diese Salze schlagen Chlorbarium nicht nieder, aber ein Tropfen Ammoniak verursacht einen Niederschlag; sie besitzen also den gleichen Sättigungsgrad wie saures phosphorsaures und arseniksaures Kali und die sauren Barytsalze und verhalten sich zu allen Lösungen der Salze der Erdarten und Metalloxyde wie saures arseniksaures und phosphorsaures Kali. Sie sind leicht in Wasser löslich. Ich habe in diesen Salzen den Säuregehalt und den Gehalt an Wasser und Ammoniak zusammengenommen ermittelt.

Saures phosphorsaures und arseniksaures Natron wird beim Rothglühen nicht zersetzt. Ich vermischte sorgfältig fein zerriebenes saures phosphorsaures oder arseniksaures Ammoniak mit neutralem phosphorsauren Natron und fand, als ich diese Mischung erhitzte, dass die Arseniksäure und die Phosphorsäure beim Natron verblieben, ohne zersetzt zu werden, und dass das Ammoniak und das Wasser vollkommen ausgetrieben wurden*). Hundert Theile arseniksaures Ammoniak, in dieser Weise behandelt, gaben bei einem Versuche 27,96 und bei einem anderen 27,61 Theile Ammoniak und Wasser, folglich nehmen:

100 Theile Arseniksäure	38,81
	38,14
oder im Mittel	38,475 Theile

Ammoniak und Wasser auf. Da dieses Salz denselben Sättigungsgrad wie saures arseniksaures Kali besitzt, so nehmen 100 Theile Arseniksäure 14,90 Theile Ammoniak und 23,575 Theile Wasser auf. 100 Theile Arseniksäure enthalten 34,70 Theile Sauerstoff und 23,575 Theile Wasser 20,88 Theile Sauerstoff.

$$6,94 : 20,88 = 1 : 3,01\,,$$

also enthält saures arseniksaures Ammoniak 3 Proportionen Wasser und ist nach Professor *Berzelius*' Atomgewichten:

in 100 Theilen aus	72,30	Theilen	Arseniksäure,
	10,77	»	Ammoniak und
	16,93	»	Wasser

zusammengesetzt.

[**148**] Das saure phosphorsaure Ammoniak gab in gleicher Weise behandelt 39,36 und 38,60 pCt. Ammoniak und Wasser, folglich nehmen:

100 Theile Phosphorsäure davon	64,90 und
	62,87
oder im Mittel	63,885 Theile auf,

*) Ehe ich diese Methode ermittelt hatte, habe ich phosphorsaures und arseniksaures Ammoniak mit Chlorbarium niedergeschlagen, das ich mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzte. Der Barytniederschlag wurde gewogen, in Salzsäure aufgelöst und mit Schwefelsäure niedergeschlagen, um die Menge der Arseniksäure oder der Phosphorsäure zu ermitteln. Diese Methode gab durchaus kein scharfes Resultat.

und da saures phosphorsaures Ammoniak den gleichen Sättigungsgrad wie saures arseniksaures Ammoniak hat, nehmen 100 Theile Phosphorsäure 24,03 Theile Ammoniak und 39,855 Theile Wasser auf. 100 Theile Phosphorsäure enthalten 56,03 Theile Sauerstoff und 39,855 Theile Wasser 35,447 Theile Sauerstoff.

$$11{,}206 : 35{,}447 = 1 : 3{,}16.$$

Das saure phosphorsaure Ammoniak enthält folglich 3 Atome Krystallwasser und ist nach Professor *Berzelius'* Atomgewichten:

in 100 Theilen aus	61,79	Theilen	Phosphorsäure,
	14,85	»	Ammoniak und
	25,36	»	Wasser

zusammengesetzt.

Die Flächen der Krystalle und deren Lage.

Die Grundform dieser Salze ist ein quadratisches Oktaëder (Fig. 3), das übrigens selten allein vorkommt; gewöhnlich erhält man das rechtwinkelige vierseitige Prisma combinirt

Saures arseniksaures und phosphorsaures Ammoniak.

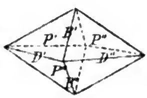


Fig. 3.

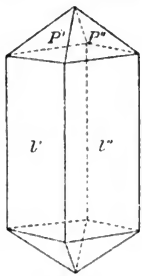


Fig. 4.

mit den Flächen des Oktaëders $\left(\text{Fig. 4 } \underset{l}{D', P}\right)$. Durch mehrere Umkrystallisirungen habe ich weder bei dem einen noch bei dem anderen Salze eine andere Fläche hervorbringen können. Bei der Messung der Neigung von l' gegen l'' wurde diese $= 90^\circ$ befunden, und auch P war in gleicher Weise gegen die zu beiden Seiten davon gelegenen Flächen geneigt.

Die Neigung der Fläche P gegen die auf der anderen Seite der Axe liegende Fläche P war nach einer grossen Anzahl von Messungen zwischen 89° 30′ bis 89° 40′, bei den meisten Messungen zwischen 89° 30′ und 89° 36′; das Mittel aller Messungen betrug 89° 35′. Die Axen des Quadrat-Oktaëders verhalten sich folglich zu einander wie 1,404 : 1. Wenn die Neigung von B zu B 109° 28′ wäre, würde das Verhältniss wie $\sqrt{2} : 1$ sein.

Die Neigung der Flächen.

$$
\begin{aligned}
P &: P' = 89^\circ\,35' \\
P' &: P''' = 90^\circ\,25' \\
P' &: P'' = 119^\circ\,46' \\
B &: B' = 109^\circ\,\ \,4' \\
B' &: B'' = 70^\circ\,52' \\
l' &: l'' = 90^\circ \\
l &: P = 135^\circ\,12\tfrac{1}{2}'.
\end{aligned}
$$

[149] Anmerkung.

Ich habe seit dem Erscheinen meiner letzten Abhandlung im Druck Gelegenheit gehabt, einige Beobachtungen zu machen, zu denen mir voraus die Mittel fehlten. In dieser Abhandlung hatte ich, auf *Haüys* Auctorität gestützt, angenommen, dass die Rhomboëder des Bitter- und Braunspaths ganz dieselben Winkel wie die des Kalkspaths haben. Ich habe aber gleichwohl an recht hübschen Krystallen des Bitterspaths die Beobachtung gemacht, dass meine Messung vollständig mit *Wollaston*'s übereinstimmt, und ich nehme als ausgemacht an, dass diese Körper, die dasselbe Krystallisationssystem wie der kohlensaure Kalk haben, eine Abweichung von den Winkeln des Kalkspaths zeigen, die sich bis auf 2° belaufen kann, obschon kohlensaures Eisenoxydul und Manganoxydul nur mit einigen Minuten differiren. Ich habe auch einen Unterschied von ungefähr 2° zwischen schwefelsaurem Baryt und schwefelsaurem Strontian und einen weniger bedeutenden zwischen den kohlensauren Salzen beobachtet, und ich habe den Unterschied zwischen kohlensaurem Strontian und kohlensaurem Blei unbedeutend gefunden und zwischen schwefelsaurem Blei und schwefelsaurem Strontian gar keinen Unterschied entdecken können*). Ich habe bereits bei den Verbindungen der Schwefel-

---

*) Nach *Phillips* Beobachtungen in »Transactions of the Geo-

säure mit Talkerde, Eisenoxydul, Manganoxydul und Zinkoxyd gezeigt, dass diese Basen eine gleiche Krystallform geben. Ich werde weiterhin wieder auf dieselben und auf die Baryt-, Blei- und Strontiansalze zurückkommen und durch eine grössere Serie von Beispielen die Darstellungen vermehren, die ich in meiner vorigen Abhandlung zu geben Gelegenheit gehabt habe. Es entsteht also die Frage: wie dieser kleine Unterschied in den Winkeln bei einer vollständigen Gleichheit in der Krystallisation und mit gleichen secundären Flächen bei solchen Basen, die in ihren Verbindungen dieselbe Form und gleiche Winkel haben, entstehen kann. Ich habe die Krystallform bisher als [150] durch gleiche Proportionen der Atome entstanden angesehen, ohne dass die Natur dieser Atome irgend welchen Einfluss auf die Form ausüben konnte. Betrachten wir die arseniksauren und phosphorsauren Salze, so ist unter ihnen allen nur das neutrale phosphorsaure und arseniksaure Ammoniak das Salz, welches bei gleicher Grundform und gleichen secundären Flächen eine kleine Abweichung hinsichtlich der Winkel zeigt. Dagegen ist es bei den anderen Salzen von keiner Bedeutung, ob das Radical der Säure Phosphor oder Arsenik ist. Ich glaube nicht Unrecht zu haben, wenn ich annehme, dass die chemische Natur dieser isomorphen Körper, die gewöhnlich in allen gleichartigen Verbindungen dieselben Winkel hervorbringen, der Grund sein kann, dass bei einer einzelnen eine kleine Verschiedenheit in dieser Hinsicht, jedoch mit Beibehaltung desselben Krystallisationssystems und der gleichen Combination vorkommt. Dass das Gewicht der Atome dieser isomorphen Körper keine

---

logical Society, B. IV« ist die Grundform der Krystallisation des schwefelsauren Bleies ein gerades Prisma mit rhombischer Basis, dessen Seitenflächen eine Neigung von 103° 42′ und 76° 18′ haben; und die Grundform des schwefelsauren Strontians ist ein gerades Prisma mit rhombischer Basis, dessen Seitenflächen eine Neigung von 104° und 76° zeigen. Meine Messungen stimmen bis auf einige Minuten mit den von *Phillips* ausgeführten überein. Was das kohlensaure Strontian anbetrifft, so hat zuerst *Fuchs* in *Schweigger*'s Journal, B. 19, dargethan, dass dieses Mineral dasselbe Krystallisationssystem wie der Arragonit hat und ganz dieselben Hemitropien wie dieser bildet. Ich besitze recht interessante Krystalle von kohlensaurem Strontian, die *Haüy* selbst Herrn Professor *Berzelius* und Herrn *Arfvedson* geschenkt hat. Auch diese zeigen die Hemitropien des kohlensauren Bleies. Ich werde in meiner nächsten Abhandlung die Messungen dieser Krystalle weitläufiger anführen und Abbildungen der Krystalle beifügen.

Veränderung in den Winkeln hervorrufen kann, sieht man am besten bei dem sauren phosphorsauren und arseniksauren Ammoniak, wo das Gewicht der Atome sich wie 1 : 1,38 verhält und also einen grösseren Unterschied als bei irgend welchen anderen von den Körpern zeigt, die eine gleiche Krystallisation besitzen. Gleichwohl stimmen die Messungen, die ich an schönen Krystallen gemacht habe, vollkommen überein. Ich werde hier einige derselben anführen.

Phosphorsaures Ammoniak.	Arseniksaures Ammoniak.
89° 36′	89° 35′
35′	36′
89° 35½′	35′
89° 34′	89° 35⅓′
34′	89° 33′
89° 34′	34′
89° 36′	89° 33½′
36′	
36′	
89° 36′	

Man kann diese völlige Uebereinstimmung erwarten, denn die Anziehung der Masse muss nothwendig gegen die Kraft, mit welcher der Körper eine Form annimmt, unmerklich sein. Dieses sieht man z. B. bei der Krystallisation des Wassers, welches die stärksten Gefässe zersprengt.

Ich werde gleichwohl zu dieser hier geäusserten Vermuthung, dass die chemische Verwandtschaft einen Unterschied in den Winkeln hervorbringen kann, eine Thatsache fügen, die mir von grossem Gewicht zu [**151**] sein scheint. Hätte eine solche Kraft einen Einfluss auf die Dimensionen oder die Axen der Krystalle, worauf die Winkel beruhen, so müsste ihre Wirkung gänzlich aufhören, wenn die Axen gleich werden, und dieses ist wirklich der Fall. Bringt das Bleioxyd oder die Strontianerde eine andere Grundform als diejenige hervor, welche die Baryterde giebt, wenn sie mit demselben Stoffe vereinigt wird, und beruht diese Verschiedenheit nicht auf einer solchen modificirenden Kraft, sondern rührt sie von der verschiedenen Form der Basen her, so muss, wenn die Baryterde in Verbindung mit Salpetersäure ein Salz giebt,

das in regelmässigen Oktaëdern krystallisirt, die salpetersaure Strontianerde und das salpetersaure Bleioxyd eine Form annehmen, die von dieser abweicht; aber alle drei salpetersauren Salze krystallisiren in derselben Form. In gleicher Weise verhält es sich mit der Talkerde, der Kalkerde, dem Eisen- und dem Manganoxydul. Der Granat umfasst eine Menge Doppelsalze, in denen die Kieselerde die Rolle einer Säure spielt. Die eine Hälfte der Kieselerde ist mit Thonerde und Eisenoxyd, die andere mit Eisenoxydul, Kalkerde, Talkerde und Manganoxydul verbunden. Wäre die Krystallform dieser letztgenannten Basen wirklich unter sich verschieden, so würden die Granate nicht immer als Dodekaëder krystallisiren. Ebenso verhält es sich mit dem Zinkoxyd und der Talkerde, denn sonst würde weder der Spinell noch der Gahnit in Oktaëdern krystallisiren können.

Der Hauptgrund für die übereinstimmende Krystallform dieser Basen ist aber der, dass, wenn Körper von verschiedener Krystallform nur in bestimmten Verhältnissen miteinander Verbindungen eingehen können, diejenigen, die eine gleiche Krystallform haben, zusammen in jedem beliebigen Verhältniss krystallisiren können, und dieses ist gerade mit den kohlensauren Salzen der Fall, die ich soeben erwähnt habe. Ich werde in einer besonderen Abhandlung die Einzelheiten dieses Gegenstandes ausführlicher behandeln.

Neutrales arseniksaures und phosphorsaures Ammoniak.

Man erhält diese Salze, wenn man eine concentrirtere Säure mit so viel Ammoniak versetzt, dass ein Niederschlag entsteht; durch Erwärmung verschwindet derselbe. Ueberlässt man dann die Lösung sich selbst und sieht man nur nach, dass nicht zu viel Ammoniak verflüchtigt, so bilden sich nach einiger Zeit von dem neutralen Salze schöne und grosse Krystalle. Gleichwohl kommt es mitunter vor, dass sich sofort während der Abkühlung eine Menge Krystalle bilden. Dieses ist basisches Ammoniaksalz, das ich nicht habe untersuchen können, weil es, der Luft ausgesetzt, sich augenblicklich zersetzt. Die Krystalle des neutralen [**152**] Salzes verwittern an der Luft und sind in Wasser löslicher als die beiden vorhergehenden. Eine Lösung dieser Salze wird von salzsaurem Baryt in der Weise niedergeschlagen, dass die

Flüssigkeit neutral wird. Ich habe den gefällten arseniksauren und phosphorsauren Baryt analysirt und gefunden, dass diese Salzverbindungen neutral waren, also denselben Sättigungsgrad wie diese Salze hatten. Ich habe in derselben Weise wie bei den vorigen Analysen den Gehalt an Wasser und Ammoniak bestimmt. Nach dieser Bestimmung nehmen 100 Theile Arseniksäure beim ersten Versuch

54,08, beim zweiten Versuch
52,21,

also im Mittel 53,145 Theile Ammoniak und Wasser auf.

100 Theile Arseniksäure nehmen 29,804 Theile Ammoniak und folglich 23,345 Theile Wasser auf. Dieses enthält 20,763 Theile Sauerstoff, und 100 Theile Arseniksäure enthalten 34,70 Theile Sauerstoff.

$$13{,}89 : 20{,}763 = 1 : 1{,}495.$$

Folglich enthält das arseniksaure Ammoniak $1\frac{1}{2}$ Proportionen Krystallwasser, und nach Professor *Berzelius*' Atomgewichten besteht es in 100 Theilen aus:

65,28	Theilen	Arseniksäure,
19,44	»	Ammoniak und
15,28	»	Wasser.

100 Theile Phosphorsäure nehmen nach dem ersten Versuche

83,55, nach dem zweiten Versuche
83,92,

also im Mittel 83,735 Theile Ammoniak und Wasser auf.

100 Theile Phosphorsäure in dem neutralen Salze nehmen 48,06 Theile Ammoniak und folglich 35,675 Theile Wasser auf. 100 Theile Phosphorsäure enthalten 56,03 Sauerstoff und 35,68 Wasser 31,73 Sauerstoff.

$$22{,}412 : 31{,}73 = 1 : 1{,}42.$$

Dieses neutrale Salz enthält also $1\frac{1}{2}$ Proportionen Wasser und besteht, nach den Atomgewichten von Professor *Berzelius*, aus

53,80	Theilen	Phosphorsäure,
25,86	»	Ammoniak und
20,34	»	Wasser.

Die Flächen der Krystalle und ihre Lage.

Die Grundform dieser Salze ist ein schiefes Prisma mit rhombischer Basis (Fig. 5). Man findet sie niemals ohne secundäre Flächen; gewöhnlich [153] kommt auch die Fläche *f*, Fig. 6, vor. Die Kante, die von der Fläche *f* mit *P* gebildet wird, ist parallel mit der horizontalen Diagonale derselben.

Arseniksaures und phosphorsaures Ammoniak.

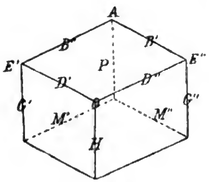


Fig. 5.

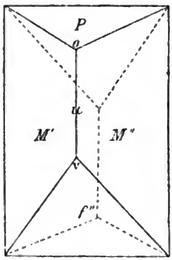


Fig. 6.

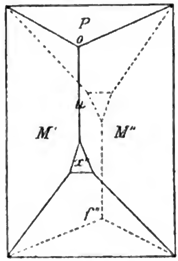


Fig. 7.

Die Neigung von M' zu M'' wurde, als das Mittel vieler Messungen, bei dem arseniksauren Ammoniak $= 85^{\circ}\,54'$ und bei dem phosphorsauren Ammoniak $= 84^{\circ}\,30'$ angenommen. Die Neigung von *P* zu *f* war bei dem arseniksauren Ammoniak $= 109^{\circ}\,8'$ und bei dem phosphorsauren $= 109^{\circ}\,44'$. Durch diese Daten und Messung des Winkels zwischen *M* und *P* fand ich, dass cot des Winkels der Fläche *P* gegen die Axe zu cot des Winkels der Fläche *f* gegen die Axe sich wie $1 : 2\frac{1}{2}$ verhält; und daraus folgt, dass die Neigung der Fläche *P* gegen die Axe bei dem arseniksauren Ammoniak $66^{\circ}\,29\frac{1}{2}'$ und bei dem phosphorsauren Ammoniak $66^{\circ}\,46'$ ist.

Die Flächen n', Fig. 8 und 10, bilden mit der Fläche *P* Kanten, die mit der geneigten Diagonale der letztgenannten Fläche parallel sind; und ebenso ist die Kante, die von ihnen mit der Fläche *f* gebildet wird, parallel mit der Kante, welche sie mit den Seitenflächen bilden.

Die Flächen *t*, Fig. 9 und 11, bilden mit *f* Kanten, die mit der geneigten Diagonale dieser Fläche parallel sind. Sie sind Abstumpfungen der scharfen Endkanten des Prismas. Ausserdem liegt die Kante, die sie mit n' bilden, in der Ebene,

die durch die Ecken E geht, was aus der bereits angeführten Lage folgt.

Die Fläche x, Fig. 9 und 11, bildet mit f und P Kanten, die mit der horizontalen Diagonale dieser Flächen parallel sind; und die Kante, welche sie mit den Flächen t bildet, ist mit der Kante parallel, die sie mit den Seitenflächen bildet.

Arseniksaures und phosphorsaures Ammoniak.

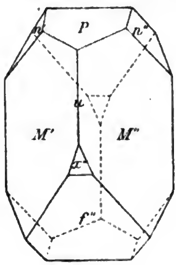


Fig. 8.

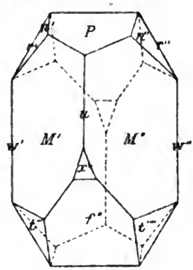


Fig. 9.

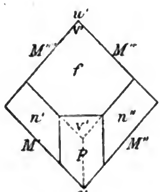


Fig. 10.

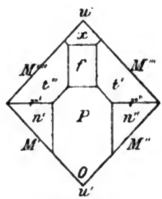


Fig. 11.

Ich habe niemals andere Combinationen als die eben beschriebenen beobachtet, obgleich ich eine grosse Zahl von Krystallen aus verschiedenen Lösungen studirt habe; es geschah dies in der Absicht, die kleine Differenz, welche sich an allen beobachteten Krystallen dieser beiden Salze constant zeigte, ausser Zweifel zu setzen.

Die Flächen, welche an diesen beiden Salzen vorkommen, und deren Zeichen sind folgende:

$$\underset{}{P}\ \underset{}{M}\ \underset{f}{\overset{\frac{1}{7}}{A}}\ \underset{x}{\overset{\frac{2}{7}}{A}}\ \underset{n}{\overset{\frac{1}{7}}{E}}\ \underset{t}{\overset{\frac{2}{7}}{B}}$$

Das Verhältniss der Axe zur Diagonale des Prismas, die von O zu O' geht, ist bei dem arseniksauren Ammoniak wie 1 : 2,299 und bei dem phosphorsauren wie 1 : 2,329, und die Diagonalen des Prismas verhalten sich bei dem arseniksauren Ammoniak zu einander wie 1 : 0,9309 und bei dem phosphorsauren wie 1 : 0,9083.

[**154**] Neigung der Flächen.

	Arseniksaures Ammoniak.			Phosphorsaures Ammoniak.
$M' : M''$	= 85° 54′	—	—	84° 30′
$P : M$	= 105° 46′	—	—	105° 23′
$P : u$	= 113° 30½′	—	—	113° 14′
P : Axe	= 66° 29½′	—	—	66° 46′
$f : P$	= 109° 6′	—	—	109° 44′
$f : M'''$ u. M''''	= 120° 6′	—	—	119° 28′
f : Axe	= 42° 36½′	—	—	42° 58′
$f : u$	= 137° 23½′	—	—	137° 2′
der ebene Winkel O	= 80° 58′	—	—	79° 42′
$x : M'''$ u. M''''	= 129° 31′	—	—	128° 49′
$x : f$	= 158° 21′	—	—	158° 15′
$x : u$	= 159° 2½′	—	—	158° 47′
x : Axe	= 20° 57½′	—	—	21° 13′
$n' : n''$	= 67° 24′	—	—	66° 41′
$n : P$	= 123° 42′	—	—	123° 20½′
$n : f$	= 100° 32′	—	—	100° 43′
$n : M$	= 139° 26′	—	—	139° 49′
$t' : t''$	= 84° 11′	—	—	83° 12′
$t : f$	= 132° 5½′	—	—	131° 36′
$t : P$	= 102° 40′	—	—	102° 57′
$t : M'''$ u. M''''	= 151° 34′	—	—	151° 40′
$t : n$	= 137° 39′	—	—	138° 25′
$r : w$	= 148° 33′	—	—	148° 50′
$t : x$	= 128° 32′	—	—	128° 4′

Neutrales arseniksaures und phosphorsaures Natron.

Beide Salze werden erhalten, wenn man Arseniksäure oder Phosphorsäure mit so viel kohlensaurem Kali versetzt, dass

die Lösung alkalisch reagirt. Diese Salze krystallisiren, da sie viel löslicher in warmem als in kaltem Wasser sind, sofort aus einer concentrirten warmen Lösung. Man kann das im Handel vorkommende Natronsalz durch Krystallisation leicht von Verunreinigungen durch schwefelsaures Natron reinigen. Diese Salze schlagen Chlorbarium nieder, so dass die Flüssigkeit neutral wird, und salzsauren Kalk, so dass die Flüssigkeit sauer reagirt. Sie besitzen also den gleichen Sättigungsgrad wie neutraler phosphorsaurer und arseniksaurer Baryt.

3,005 g geglühtes arseniksaures Natron in Wasser aufgelöst, wurden zu einer Lösung von salzsaurem Baryt gegossen. Ausser dem [**155**] neutralen arseniksauren Baryt, der in krystallinischen weissen Schuppen niederfiel, zeigte sich ein nicht krystallinisches Pulver, was darthat, dass sich basischer arseniksaurer Baryt gebildet hatte. Der arseniksaure Baryt wog geglüht 4,3795 g; die Flüssigkeit reagirte sauer. Ammoniak, im Ueberschuss zugesetzt, schlug daraus basischen arseniksauren Baryt nieder, der 0,406 g wog. Um zu sehen, wie viel der Niederschlag gewogen haben würde, wenn keine saure phosphorsaure Baryterde gebildet worden wäre, sondern sich nur ein neutrales Salz abgesetzt hätte, brauchen wir von diesen 0,406 g nur so viel Baryterde abzuziehen, dass der Rückstand saure phosphorsaure Baryterde wird, in welchem Zustande er aufgelöst in der Flüssigkeit verblieb, wo er 0,227 g wiegt und, zu den vorigen 4,3795 g addirt, 4,6065 g als das Gewicht des neutralen phosphorsauren Barytsalzes giebt. Diese enthalten 1,9785 g Arseniksäure*), folglich besteht neutrales arseniksaures Natron in 100 Theilen aus

34,16 Theilen Natron und
65,84 » Arseniksäure.

6,789 g arseniksaures Natron wurden geglüht, wobei sie einen Rückstand von 3 g gaben; es nehmen folglich 100 Theile

*) Um dieses durch einen Versuch zu finden, löste ich diese 4,3795 g arseniksauren Baryt in Salzsäure auf und schlug ihn mit Schwefelsäure nieder. Ich erhielt 3,850 g schwefelsauren Baryt. Dieser enthält 2,527 g Baryt, und folglich enthalten diese 4,3795 g arseniksauren Baryt, 1,8525 g Arseniksäure. Addirt man hierzu 0,136 g Arseniksäure, so erhält man 1,9885 g Arseniksäure. Nach meiner vorigen Angabe waren es 1,9785 g.

arseniksaures Natron 126,3 Wasser auf. 100 Theile arseniksaures Natron enthalten nach Professor *Berzelius'* Atomgewichten 35,18 Theile Natron, und diese enthalten 9,00 Theile Sauerstoff. In 126,3 Wasser sind 112,3 Sauerstoff enthalten.

$$9{,}00 : 112{,}3 = 1 : 12{,}5;$$

der Sauerstoff im Natron verhält sich also zum Sauerstoff im Wasser wie 1 : 12. Folglich besteht das wasserfreie Salz nach Professor *Berzelius'* Atomgewichten aus

64,82 Theilen Arseniksäure und
35,18 » Natron,

und das krystallisirte aus:

29,29 Theilen Arseniksäure,
15,88 » Natron und
54,84 » Wasser *).

[**156**] Ich schlug Chlorbarium mit 4,387 g phosphorsaurem Natron nieder, das nicht eine Spur von schwefelsaurem Natron enthielt; die Flüssigkeit war vollständig neutral und gab 7,260 phosphorsauren Baryt, der 2,309 Phosphorsäure enthielt; also enthält phosphorsaures Natron nach dieser Analyse:

52,63 Theile Phosphorsäure und
47,37 » Natron.

Die Bestimmung des Wassergehaltes in Salzen, die so leicht anfangen zu verwittern und so viel Wasser enthalten, ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, denn ein Theil des Salzes beginnt zu verwittern, ehe der andere seine mechanisch anhaftende Feuchtigkeit verloren hat, und der Versuch ist daher einer Art Glücksfall unterworfen, den rechten Punkt zu treffen, wo das Salz so trocken wie möglich ist, ohne gleichwohl etwas

---

*) *Thomson* hat auch arseniksaures Natron analysirt. Seine Beschreibung der Krystalle und ihres Verhältnisses zu Auflösungen von Erd- und Metallsalzen zeigt deutlich, dass er zu diesen Versuchen neutrales arseniksaures Natron angewendet hat. Ebenso scheint er dieses Salz bei der Bestimmung der Menge des Krystallwassers angewendet zu haben, aber zur Analyse, die ziemlich gut mit den Zahlen übereinstimmt, die für das Natron und die Arseniksäure bei dem sauren Salze ermittelt worden sind, muss er das letztgenannte Salz angewendet haben, gleichwie man die Ursache zu mehreren der erstaunlichen Erscheinungen, die er anführt, darin suchen muss, dass er diese beiden Salze miteinander verwechselt hat.

von seinem Krystallwasser verloren zu haben. Daher kommt der Unterschied, den die vorige Bestimmung zwischen dem Ergebniss der Berechnung und dem des Versuches in Bezug auf den Wassergehalt des arseniksauren Natrons zeigt. Da ein solches Verhältniss sich auch bei dem phosphorsauren Salze zeigen muss, so habe ich geglaubt, mich lieber auf die Untersuchung dieses Salzes durch Professor *Berzelius* (Afh. i. Fysik, Chemi u. s. w. V. 412) berufen zu müssen, nach welcher das Krystallwasser 12 Mal den Sauerstoff der Basis enthält.

Das wasserfreie phosphorsaure Natron besteht nach Professor *Berzelius*' Atomgewichten aus:

53,30	Theilen	Phosphorsäure und
46,70	»	Natron,

und das krystallisirte aus:

17,80	Theilen	Natron,
20,31	»	Phosphorsäure und
61,89	»	Wasser.

Die Flächen der Krystalle und ihre Lage.

Die Grundform dieser beiden Salze ist ein schiefes Prisma mit rhombischer Basis, Fig. 12. Dieselbe kommt nie allein,

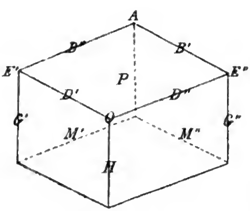


Fig. 12.

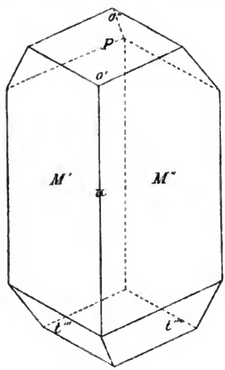


Fig. 13.

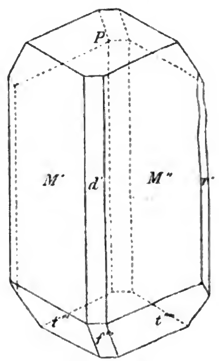


Fig. 14.

sondern in Verbindung mit den Flächen *f* und *t* (Fig. 13 und 14) vor. *M'* hatte nach dem Mittel mehrerer Messungen zu *M''*

eine Neigung von 67° 50′. [**157**] Aus der Neigung von *P* zu *d* und von *f* zu *d* fand ich, dass die Cotangente der Neigung der Fläche *P* zur Axe sich zur Cotangente des Winkels von *f* zur Axe wie 7 : 4 verhielt. Die Fläche *P* bildete nach mehreren Messungen mit *f* einen Winkel von 129° 12′, folglich sind die Winkel *P* zur Axe = 58° 30′ und *f* zur Axe = 70° 42′.

Die Flächen *t* (Fig. 14 und 16) stumpfen die scharfen Kanten des Prismas ab, und die Kante, die sie mit *f* bilden, ist parallel mit der geneigten Diagonale dieser Fläche.

Die Fläche *d* (Fig. 14) ist die gerade Abstumpfung der scharfen Seitenkante. Die Fläche *r* ist die gerade Abstumpfung der stumpfen Seitenkante.

Die Flächen *h* (Fig. 15 und 16) schärfen die scharfen Seitenkanten zu. Die Neigung von *h′* zu *h″* fand ich durch

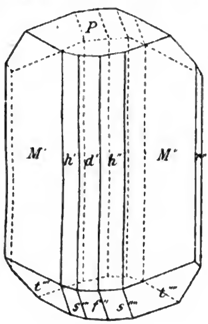


Fig. 15.

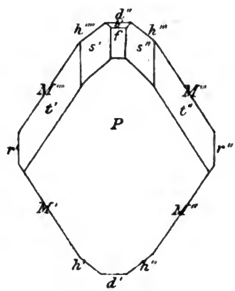


Fig. 16.

Messung = 123° 30′. Die Flächen waren nicht gut ausgebildet. Macht der Winkel 121° 42′ aus, so verhält sich tang $\frac{1}{2}(M' : M'')$: tang $\frac{1}{2}(h' : h'') = 3 : 8$.

Die Flächen *s* (Fig. 15 und 16) sind durch ihre Lage bestimmt. Sie bilden mit *f* Kanten, die mit der geneigten Diagonale dieser Fläche parallel sind, und stumpfen die Kante zwischen *h* und *P* ab. Die Form entsteht folglich durch eine Decrescenz; ich wähle deshalb das Zeichen $\left(\underset{s}{Ph\,.\,\overset{\frac{7}{11}}{B}}\right)$, um dadurch anzudeuten, dass die Fläche durch eine Decrescenz von der Kante *B* eines schiefen Prismas entstanden ist, das aus den Flächen *P* und *h* besteht.

Die Flächen i habe ich nicht gezeichnet. Sie sind eine stumpfere Zuschärfung der Seitenkante als die Flächen h. Sie liegen folglich zwischen d und h. Durch Messung erhielt ich die Neigung von i' zu $i'' = 130^\circ\, 17\frac{1}{2}'$; auch diese Flächen waren nicht gut ausgebildet. Ist der Winkel $130^\circ\, 6'$, so ist tang $\frac{1}{2}(M' : M'')$: tang $\frac{1}{2}(i' : i) = 5 : 16$.

Die Flächen k sind ebenfalls nicht gezeichnet. Sie stumpfen die Kanten ab, welche i mit P bildet, und die Kanten, welche sie mit der Fläche f bilden, sind mit der geneigten Diagonale dieser Fläche parallel. Ich bezeichne sie mit $\left(\underset{k}{Pi}.\overset{\frac{7}{11}}{B}\right)$.

Die Fläche b (Fig. 16 und 17), die öfter als die vorher beschriebenen vorkommt, bildet mit f Kanten, die mit der

Arseniksaures und phosphorsaures Natron.

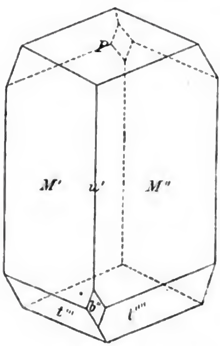


Fig. 17.

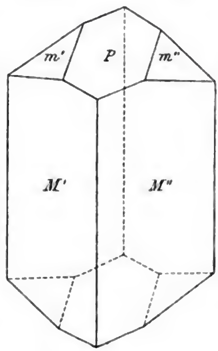


Fig. 18.

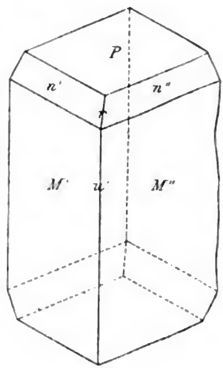


Fig. 19.

horizontalen Diagonale der Flächen f und P parallel sind, und die Kanten, die sie mit t bildet, sind mit den Kanten parallel, die sie mit den Prismenflächen M bildet.

Die Flächen m (Fig. 18) bilden mit P Kanten, die mit der geneigten Diagonale dieser Fläche parallel sind. Durch Messung wurde $m' : m''$ ungefähr $= 103^\circ\, 45'$ bestimmt. Wenn die Neigung $104^\circ\, 18'$ [**158**] ist, so verhält die Tangente des Winkels des Messungsdreieckes sich zur Tangente des halben Winkels, den die Flächen m miteinander bilden, wie $1 : 2$.

Die Flächen n (Fig. 19) stumpfen die stumpfen Endkanten des Prismas ab. Die Neigung von n' zu n'' bestimmte ich durch Messung $= 106^\circ\ 18'$. Wäre die Neigung $106^\circ\ 24'$, so müsste das Zeichen dafür $\overset{\frac{2}{3}}{D}$ sein.

Das phosphorsaure und arseniksaure Natron zeigen zweierlei Ausbildungsweisen, die bei den Körpern in der Regel vorkommen, deren Grundform ein schiefes Prisma ist, nämlich entweder als ein Prisma, in welchem die Flächen M sich in der Länge ausdehnen, oder, was gewöhnlicher ist, als ein Prisma, in welchem die Flächen PMt sehr an Länge zugenommen und dadurch das Prisma gebildet haben; man ersieht aber gleich aus der Symmetrie der Flächen, wie man die Krystalle betrachten muss.

Die beobachteten Krystallformen und deren Zeichen sind:

$$P\,M\,\underset{f}{\overset{\frac{14}{11}}{A}}\,\underset{b}{\overset{\frac{7}{11}}{A}}\,\underset{t}{\overset{\frac{7}{11}}{B}}\,\underset{n}{\overset{\frac{2}{3}}{D}}\,\underset{m}{\overset{2}{E}}\,\underset{d}{H}\;\;\underset{h}{{}^{\frac{11}{5}}H^{\frac{11}{5}}}\;\;\underset{i}{{}^{\frac{21}{11}}H^{\frac{21}{11}}}\;\;\underset{r}{{}^{1}G^{1}}\;\left(\underset{s}{Ph\overset{\frac{7}{11}}{B}}\right)\left(\underset{k}{Pi\overset{\frac{7}{11}}{B}}\right).$$

Neigung der Flächen.

P : Axe	$= 58^\circ\ 30'$	$P : s$	$= 124^\circ\ 19'$
$P : d$	$= 121^\circ\ 30'$	$s : s$	$= 126^\circ\ 14'$
$P : M$	$= 106^\circ\ 57'$	$s : f$	$= 153^\circ\ 7'$
der ebene Winkel o	$= 59^\circ\ 40'$	$s : t$	$= 153^\circ\ 23'$
$P : f$	$= 129^\circ\ 12'$	$s : h$	$= 118^\circ\ 32'$
f : Axe	$= 70^\circ\ 42'$	$i : i$	$= 130^\circ\ 8'$
$f : d'$	$= 109^\circ\ 18'$	$i : d$	$= 155^\circ\ 4'$
$P : t$	$= 112^\circ\ 5'$	$i : h$	$= 175^\circ\ 47'$
$t : M$	$= 140^\circ\ 58'$	$i : M$	$= 148^\circ\ 51'$
$t' : t''$	$= 73^\circ$	$i : P$	$= 118^\circ\ 17'$
$t : f$	$= 126^\circ\ 30'$	$k : k$	$= 134^\circ\ 12'$
$M' : M''$	$= 67^\circ\ 50'$	$k : f$	$= 157^\circ\ 6'$
$M : d$	$= 123^\circ\ 55'$	$k : s$	$= 176^\circ\ 1'$
$M : r$	$= 146^\circ\ 5'$	$k : t$	$= 149^\circ\ 24'$
$P : h$	$= 117^\circ\ 9'$	$k : P$	$= 125^\circ\ 36'$
$h' : h''$	$= 121^\circ\ 42'$	$k : i$	$= 116^\circ\ 7'$
$h : d$	$= 150^\circ\ 51'$	b : Axe	$= 37^\circ\ 17'$
$h : M$	$= 153^\circ\ 4'$	$b : d$	$= 142^\circ\ 43'$

$$
\begin{array}{lll}
b : f & = & 146^{\circ}\ 35' \\
b : t & = & 119^{\circ}\ 46' \\
b : M & = & 116^{\circ}\ 31' \\
m' : m'' & = & 104^{\circ}\ 18' \\
m : M & = & 102^{\circ}\ \ 7' \\
m : P & = & 142^{\circ}\ \ 9' \\
n' : n'' & = & 106^{\circ}\ 24' \\
n : P & = & 148^{\circ}\ 30' \\
n : M & = & 138^{\circ}\ 26' \\
r : u' & = & 146^{\circ}\ 52' \\
r : \text{Axe} & = & 33^{\circ}\ \ 8' \\
r : P & = & 154^{\circ}\ 36'\,.
\end{array}
$$

[159]

Phosphorsaures und arseniksaures Kali-Natron.

Wenn man saures phosphorsaures oder arseniksaures Kali ganz mit kohlensaurem Natron sättigt, ich meine, wenn man so lange kohlensaures Natron zusetzt, bis keine Kohlensäure mehr ausgetrieben wird, so krystallisiren die Flüssigkeiten ganz und gar als Doppelsalze von Kali und Natron. Diese Salze fällen Chlorbarium so, dass die Flüssigkeit neutral verbleibt, und sie verhalten sich zu Lösungen von Erd- und Metallsalzen wie neutrale arseniksaure und phosphorsaure Salze. Sie besitzen denselben Sättigungsgrad wie diese, und da die Lösung, die nach der Neutralisirung der Kalisalze mit kohlensaurem Natron entstanden ist, ohne Rückstand in der Form dieses Doppelsalzes krystallisirt, so ist es nothwendig, dass die eine Hälfte von dieser Säure das Kali und die andere das Natron bindet. Eine Analyse wird kein genaues Resultat geben können, da es so schwer ist, das Kali und das Natron von einander zu trennen.

100 Theile geglühtes phosphorsaures Kali und Natron sind mit 101,60 Theilen Wasser vereinigt gewesen. 100 Theile Doppelsalz bestehen aus 44,69 Theilen phosphorsaurem Natron und 55,31 Theilen phosphorsaurem Kali; jede Basis enthält 5,3385 Theile Sauerstoff, und 101,60 Theile Wasser enthalten 90,36 Theile Sauerstoff.

$$5{,}3385 : 90{,}36 = 1 : 16{,}93.$$

Dieses Doppelsalz enthält also 17 Proportionen Wasser

und besteht nach Professor *Berzelius'* Atomgewichten in 100 Theilen aus

27,38 Theilen phosphorsaurem Kali,
22,12 » phosphorsaurem Natron und
50,50 » Wasser.

100 Theile des arseniksauren Doppelsalzes waren nach dem ersten Glühungsversuche mit 77,10 Theilen Wasser und nach dem zweiten mit 79,28 Theilen Wasser verbunden gewesen, also im Mittel mit 78,19 Theilen.

[**160**] Das arseniksaure Doppelsalz besteht aus

54,11 Theilen arseniksaurem Kali und
45,89 » arseniksaurem Natron;

jede von diesen Basen enthält 4,130 Theile Sauerstoff, und 78,19 Theile Wasser enthalten 69,54 Theile Sauerstoff.

$$4{,}130 : 69{,}54 = 1 : 16{,}84.$$

Dieses Salz enthält folglich ebenfalls 17 Proportionen Wasser und besteht aus

30,24 Theilen arseniksaurem Kali,
26,65 » arseniksaurem Natron und
44,11 » Wasser.

Die Flächen der Krystalle und ihre Lage.

Die Grundform dieser Krystalle, ein schiefes Prisma mit rhombischer Basis (Fig. 20), kommt mitunter ohne alle anderen Flächen vor; die Neigung von M' zu M'' ist nach dem Mittel mehrerer an beiden Salzen ausgeführten Messungen 78° 40′. Ich fand aus der Neigung der Fläche P zu d und der Fläche b zu d, dass die Cotangente der Neigung der Fläche P zur Axe sich zur Cotangente der Neigung der Fläche b zur Axe wie 1 : 9 verhält. Ich bestimmte durch Messung $P : b = 128^\circ\, 37'$, woraus ich P : Axe $= 83^\circ\, 39'$ und b : Axe $= 44^\circ\, 58'$ fand.

Die Fläche d ist eine gerade Abstumpfung der scharfen Kante H und l eine solche der stumpfen Seitenkante G.

Die Neigung von h' zu h'', welche Flächenzuschärfungen der scharfen Seitenkante sind, fand ich durch Messung $= 117^\circ\, 14'$ bis $117^\circ\, 26'$, folglich tang $\frac{1}{2}(M' : M'')$ zu tang $\frac{1}{2}(h' : h'') = 1 : 2$.

Die Flächen t (Fig. 22 u. 23) stumpfen die scharfen Endkanten ab. Die Kanten, die von ihnen mit der Fläche b gebildet werden, sind mit der schiefen Diagonale der letzteren Fläche parallel.

Arsenik- und phosphorsaures Kali-Natron.

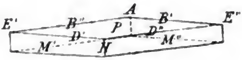


Fig. 20.

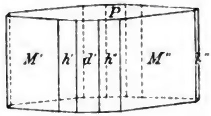


Fig. 21.

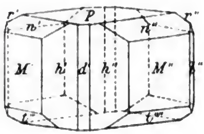


Fig. 22.

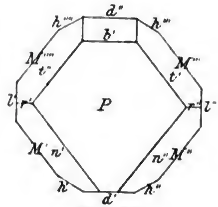


Fig. 23.

Die Krystallformen dieser Salze und deren Zeichen sind:

$$P\,M\,\underset{b}{\overset{\frac{1}{5}}{A}}\;\underset{n}{\overset{\frac{1}{10}}{D}}\;\underset{t}{\overset{\frac{1}{10}}{B}}\;\underset{d}{{}^{1}H^{1}}\;\underset{h}{{}^{3}H^{3}}\;\underset{l}{{}^{1}G^{1}}$$

Diese Krystalle kommen nur in der Form von Tafeln vor. Ihre Seitenflächen sind ziemlich klein und ihre Endflächen ziemlich ausgedehnt.

Die Neigung der Flächen.

	P : Axe	=	83° 39′
	$P : d$	=	96° 21′
	$P : M$	=	94° 1′
	$P : h$	=	95° 25′
[161]	$M' : M''$	=	78° 40′
	$M : d$	=	129° 20′
	$M : l$	=	140° 40′
	$h' : h''$	=	117° 14′

$h : n$	$= 160^\circ\ 43'$
$h : d$	$= 148^\circ\ 37'$
b : Axe	$= 44^\circ\ 58'$
$b : d$	$= 135^\circ\ 2'$
$P : b$	$= 128^\circ\ 37'$
$P : t$	$= 116^\circ\ 27'$
$t : M$	$= 149^\circ\ 32'$
$t' : t''$	$= 91^\circ\ 4'$
$t : b$	$= 135^\circ\ 32'$
$P : n$	$= 122^\circ\ 27'$
$n : M$	$= 151^\circ\ 34'$
$n : n$	$= 97^\circ\ 22'$
$P : l$	$= 90^\circ$.

Arseniksaures und phosphorsaures Natron-Ammoniak.

Man erhält beide Salze, wenn man arseniksaures oder phosphorsaures Natron mit phosphorsaurem oder arseniksaurem Ammoniak vermischt. Beide Salze, besonders aber das arseniksaure, krystallisiren leicht aus der Lösung in schönen und deutlichen Krystallen. Das phosphorsaure Salz (das man gewöhnlich Phosphorsalz nennt) erhält man am leichtesten, wenn man Salmiak mit phosphorsaurem Natron vermischt; man muss es dann aber durch mehrfaches Umkrystallisiren von dem anhaftenden Salmiak zu reinigen suchen. Bei der Umkrystallisirung verflüchtigt sich Ammoniak und bildet ein saures Salz, weshalb man stets eine kleine Portion Ammoniak zusetzen muss. Diese Salze verhalten sich zu Chlorbarium und Lösungen von Erd- und Metallsalzen wie die neutralen phosphorsauren und arseniksauren Salze. Werden sie geglüht, so verdampft keine Säure, sondern nur Ammoniak und Wasser. Der geglühte Rückstand verhält sich dann zu Auflösungen von Erd- und Metallsalzen ganz wie die sauren phosphorsauren und arseniksauren Salze, und glüht man diesen Rückstand, so treibt er eine gleich grosse Menge Kohlensäure aus, wie das saure phosphorsaure oder arseniksaure Salz ausgetrieben haben würde. Diese Salze besitzen den gleichen Sättigungsgrad wie die neutralen arseniksauren und phosphorsauren Salze, und die eine Hälfte der Säure ist mit dem Natron, die andere mit dem Ammoniak verbunden.

[**162**] 100 Theile Rückstand von geglühtem arseniksauren Natron-Ammoniak waren nach einem Versuche mit 76,47, nach einem anderen mit 74,53, oder im Mittel mit 75,50 Theilen Wasser und Ammoniak verbunden gewesen.

100 Theile saures arseniksaures Natron, das als Rückstand bei dem Glühen erhalten wurde, enthielt 78,66 Theile Säure; die Hälfte davon war mit dem Ammoniak verbunden. 39,33 Theile Säure verbinden sich mit 11,72 Theilen Ammoniak, um neutrales arseniksaures Ammoniak zu bilden. Also sind 111,72 Theile des Doppelsalzes mit 63,78 Theilen Wasser verbunden. 111,72 Theile des Doppelsalzes enthalten 21,34 Theile Natron, und dieses enthält 5,459 Theile Sauerstoff. 63,84 Theile Wasser enthalten 56,73 Theile Sauerstoff.

$$5{,}459 : 56{,}73 = 1 : 10{,}4\,,$$

folglich enthält dieses Doppelsalz 10 Proportionen Wasser und ist nach Professor *Berzelius*' Atomgewichten in 100 Theilen aus

35,04	Theilen	arseniksaurem	Natron,
29,51	»	»	Ammoniak und
35,45	»	Wasser	

zusammengesetzt.

100 Theile Rückstand von geglühtem phosphorsauren Natron-Ammoniak waren bei einem Versuche mit 105,3 Ammoniak und Wasser verbunden gewesen. Dieser Rückstand war saures phosphorsaures Natron, das in 100 Theilen 69,54 Theile Phosphorsäure enthielt, wovon im Doppelsalz 34,77 Theile mit 16,70 Theilen Ammoniak verbunden waren. Solchergestalt nehmen 116,70 Theile Doppelsalz 88,6 Theile Wasser auf. Diese enthalten 78,8 Theile Sauerstoff, und 116,70 Theile des Doppelsalzes enthalten 30,46 Theile Natron, die 7,792 Theile Sauerstoff enthalten.

$$7{,}792 : 78{,}76 = 1 : 10{,}1.$$

Dieses Doppelsalz enthält folglich 10 Proportionen Wasser und besteht nach Professor *Berzelius*' Atomgewichten in 100 Theilen aus

31,95	Theilen	phosphorsaurem	Natron,
25,19	»	»	Ammoniak und
42,86	»	Wasser.	

Die Flächen der Krystalle und deren Lage.

Die Grundform, ein schiefes Prisma mit rhombischer Basis (Fig. 24) kommt nicht allein, sondern gewöhnlich mit den Flächen *d* und *f* vor. Die Neigung der Seitenflächen wäre nach einem Mittel der Messung beider Salze = 38° 44′. Aus der Neigung zwischen *P* und *d*, sowie zwischen *f* und *d* fand ich das Verhältniss zwischen den Cotangenten dieser Winkel wie 1 : 3. Die

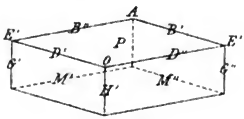


Fig. 24.

Fläche *f* hatte, nach dem Mittel mehrerer [163] Messungen zu *P* eine Neigung von 144° 34′; daraus folgt, dass die Neigung der Fläche *P* zur Axe = 80° 42½′ und die Neigung der Fläche *f* zur Axe = 63° 51½′ ist.

Die Flächen *t* (Fig. 26 und 28) stumpfen die scharfen Endkanten des Prismas ab, und die Kanten, welche sie mit *f* bilden, sind mit denjenigen parallel, die *f* mit den Seitenflächen bildet.

Die Fläche *d* (Fig. 25) ist die gerade Abstumpfung der scharfen Seitenkante.

Die Flächen *n* (Fig. 26 und 28) sind Abstumpfungen der stumpfen Endkanten des Prismas und bilden mit *t* Kanten, die mit der Ebene parallel sind, die durch die Ecken *E* des Prismas geht.

Die Fläche *g* (Fig. 26 und 28) bildet mit den Flächen *n* Kanten, die mit den Kanten parallel sind, die sie mit den Seitenflächen bildet.

Die Fläche *x* (Fig. 27) ist nicht durch ihre Lage gegeben, ihre Neigung gegen *f* fand ich durch Messung = 157° 24′. Nehmen wir diesen Winkel zu 157° 16½′ an, so ist seine Neigung gegen die Axe = 41° 8′ und die Cotangente dieses Winkels zur Cotangente der Neigung von *P* zur Axe = 7 : 1. Durch eine andere Messung fand ich *x* zu *d* = 138° 42′.

Die Fläche *k* (Fig. 27) ist ebenfalls nicht durch ihre Lage bestimmt. Ihre Neigung zu *d* fand ich durch Messung = 145° 43′. Nehmen wir dieselbe zu 145° 49′ an, so neigt sich *k* gegen die Axe unter 35° 11′, und die Cotangente dieses Winkels verhält sich zur Cotangente des Winkels *P* zur Axe = 9 : 1.

Die Fläche *h* neigt sich zu *h''* nach Messung unter 91° 38′. Nehmen wir diesen Winkel zu 91° 24′ an, so verhält sich tang ½ (*h* : *h''*) : tang ½ (*M'* : *M''*) = 4 : 1.

Arseniksaures und phosphorsaures Natron-Ammoniak.

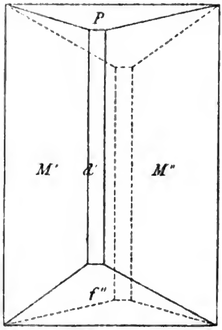


Fig. 25.

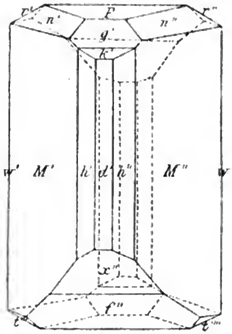


Fig. 26.

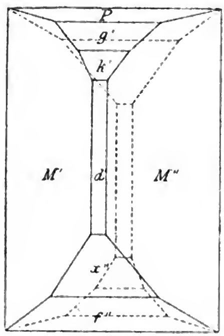


Fig. 27.

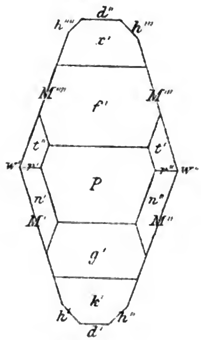


Fig. 28.

Die bei diesen Salzen vorkommenden Flächen und deren Zeichen sind folgende:

$$M \quad \underset{f}{\overset{\frac{1}{2}}{A}} \quad \underset{x}{\overset{\frac{1}{4}}{A}} \quad \underset{g}{\overset{\frac{1}{2}}{O}} \quad \underset{k}{\overset{\frac{1}{4}}{O}} \quad \underset{n}{\overset{\frac{1}{2}}{D}} \quad \underset{t}{\overset{\frac{1}{2}}{B}} \quad \underset{d}{{}^{1}H^{1}} \quad \underset{h}{{}^{\frac{5}{3}}H^{\frac{5}{3}}}$$

Diese Salze finden sich nur in prismatischer Form, wobei *M* die Seitenflächen des Prismas bildet. Die Verhältnisse der Cotangenten der Winkel, welche die Endflächen mit der Axe bilden, folgen einer arithmetischen Progression; sie verhalten sich nämlich wie 1:3:5:7:9; eine solche Progression findet sich bei vielen Salzen, doch ist sie kein allgemeines Gesetz. Bei dem neutralen

phosphorsauren und arseniksauren Ammoniak ist das Verhältniss z.B. wie 1:2½:6, und bei dem neutralen arseniksauren und phosphorsauren Natron findet sich das vorgenannte Verhältniss ebenso wenig.

[164] Die Neigung der Flächen.

P : Axe	= 80° 42½′
P : *d*	= 99° 17½′
f : Axe	= 63° 51½′
f : *d*	= 116° 8½′
P : *M′* u. *M″*	= 93° 4′
P : *f*	= 144° 34′
P : *t*	= 134° 31′
t′ : *t″*	= 96° 24′
die Kante zwischen *t′* u. *t″* : Axe	= 80° 42½′
» » » *t′* u. *t″* : *d*	= 99° 17½′
t : *M′* u. *M″*	= 132° 25′
die Kante zwischen *n′* u. *n″* : Axe	= 63° 51½′
» » » *n′* u. *n″* : *d*	= 116° 8½′
P : *n*	= 137° 16′
n′ : *n″*	= 100° 14′
n : *M′* u. *M″*	= 135° 48′
f : *M‴* u. *M⁗*	= 98° 24′
n : *g*	= 138° 21′
t : *f*	= 135° 14½′
M′ : *M″*	= 38° 44′
M : *d*	= 109° 22′
h′ : *h″*	= 91° 24′
h : *d*	= 135° 42′
g : Axe	= 50° 43′
g : *d*	= 129° 17′
g : *P*	= 150° ½′
g : *M*	= 102° 7′
x : Axe	= 41° 8′
x : *d*	= 138° 52′
x : *f*	= 137° 16½′
x : *M*	= 104° 28′
x : *h*	= 122° 37′
k : Axe	= 34° 11′
k : *h*	= 145° 49′
k : *g*	= 163° 28′
k : *M*	= 105° 55′
k : *h*	= 126° 18′

[165]

Neutrales arseniksaures und phosphorsaures Bleioxyd.

Beide Salze kommen in der Natur schön krystallisirt vor. Das phosphorsaure Bleioxyd enthält gewöhnlich etwas salzsaures Bleioxyd. Das Verhalten sowohl des arseniksauren wie des phosphorsauren Bleioxydes vor dem Löthrohre giebt den Sättigungsgrad an, den diese Salze besitzen, ich meine nämlich die leichte Schmelzbarkeit und die Krystallisation während der Abkühlung, wodurch man sie sofort von den basischen Salzen unterscheidet. Das arseniksaure Bleioxyd von *Johann Georgenstadt* in Sachsen enthält nach Professor *Berzelius*' Untersuchung (siehe Om Blåsrörets användande i Chemien m. m. von *J. Berzelius* [Ueber die Anwendung des Löthrohrs in der Chemie u. s. w.], S. 150) keine Phosphorsäure. Ich habe zu meinen Messungen Krystalle von demselben Stück angewendet, mit welchem Professor *Berzelius* seine Versuche anstellte. Beide Salze enthalten kein Krystallwasser, und der Sauerstoff in der Base verhält sich zum Sauerstoff in der Säure wie 2 : 5. Sie bestehen also in 100 Theilen

das arseniksaure aus	65,94	Theilen	Bleioxyd und
	34,06	»	Arseniksäure, und
das phosphorsaure aus	75,76	»	Bleioxyd und
	24,24	»	Phosphorsäure.

Die Analysen verschiedener Mischungen von arseniksaurem und phosphorsaurem Bleioxyd zeigen das Verhältniss, welches ich in meiner vorigen Abhandlung angeführt habe, nämlich, dass Körper von gleicher Krystallform in jeder beliebigen Proportion zusammen krystallisiren.

Die Analysen, die wir von anderen in der Natur vorkommenden phosphorsauren und arseniksauren Salzen haben, zeigen, dass das arseniksaure Salz, z. B. von Kupferoxyd oder Eisenoxyd, dem phosphorsauren Salze derselben Basis nicht proportional und es also natürlich ist, dass diese Salze eine verschiedene Krystallform haben. Ich habe nicht Gelegenheit gehabt, diese natürlichen phosphorsauren und arseniksauren Salze im Zusammenhang zu untersuchen.

Die Flächen der Krystalle und deren Neigung.

Das arseniksaure Bleioxyd von *Johann Georgenstadt* ist in Mineraliensammlungen nicht selten. Die Krystalle, welche ich zur Untersuchung hatte, waren völlig ausreichend, um ihre Uebereinstimmung mit dem phosphorsauren Salze festzustellen, obschon die Flächen nicht gross und schön genug waren, um ihre Neigung zu einander zu bestimmen, was man wohl im Stande wäre, bei diesem Minerale auszuführen, das oft in ausgezeichnet schönen Krystallen vorkommt. Der blätterige [**166**] Bruch längs der Seitenflächen des sechsseitigen Prismas und der Endfläche war ziemlich deutlich. Alle Seitenkanten des Prismas waren abgestumpft, und an Stelle der Endkanten fanden sich zwei Reihen von Flächen, so dass sich dort alle von *Haüy* an dem phosphorsauren Bleioxyd beobachteten Formen und noch eine Reihe von Endflächen mehr nachweisen liessen. Ueber die Winkel und Flächen siehe *Haüy*'s Traité de Minéralogie. Tome III, p. 490, Fig. 59—63. Tableau comparatif, p. 92 und 249.

Saures phosphorsaures und arseniksaures Natron.

Man erhält beide Salze, wenn man eine Lösung der neutralen Salze so lange mit der Säure versetzt, bis kein Chlorbarium mehr niedergeschlagen wird. Beide Salze sind leicht löslich in Wasser; die Lösungen müssen also ziemlich concentrirt sein, ehe sie krystallisiren, und es ist lange Zeit erforderlich, ehe man grosse Krystalle erhält. Die Lösung der Krystalle dieser Salze verhält sich zu Lösungen der Salze der Erdarten und der Metalloxyde ganz wie die anderen sauren arseniksauren und phosphorsauren Salze.

1,599 g wasserfreies saures arseniksaures Natron wurden mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und das arseniksaure Blei durch Filtrirung davon abgeschieden. Das im Ueberschuss zugesetzte Bleioxyd wurde nachher mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und das kohlensaure Blei auf ein Filtrum genommen. Die Flüssigkeit wurde hierauf abgedampft und geglüht; sie gab 0,584 kohlensaures Natron, die 0,3514 Natron entsprechen; folglich enthalten nach diesem Versuche 100 Theile saures arseniksaures Natron 21,95 Theile Natron.

0,8815 wasserfreies saures arseniksaures Natron gaben

nach ganz gleicher Behandlung 0,299 kohlensaures Natron. Diese enthielten 0,1799 Natron, also enthalten nach diesem Versuche 100 Theile saures arseniksaures Natron 21,412 Natron.

Nach Professor *Berzelius'* Atomgewichten besteht saures arseniksaures Natron, in welchem der Sauerstoff der Basis sich zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 5 verhält, aus

78,66 Theilen Arseniksäure und
21,34 » Natron.

Da die Menge des Natrons, die ich bei zwei Versuchen erhielt, nahe mit dieser übereinstimmt, und da dieses Salz sich im Uebrigen wie ein saures arseniksaures Salz verhält, so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass es den Sättigungsgrad besitzt, den die letztgenannten Salze haben.

[**167**] 1,404 g verloren beim Glühen 0,280 Wasser, folglich nehmen 100 Theile saures arseniksaures Natron 24,91 Theile Wasser auf. 2,019 g verloren beim Glühen 0,394 Wasser, folglich nehmen 100 Theile saures arseniksaures Natron 24,25 Theile Wasser auf, oder nach dem Mittel dieser beiden Versuche 24,58 Theile.

100 Theile saures arseniksaures Natron enthalten 21,34 Natron und diese 5,459 Sauerstoff. 24,58 Wasser enthalten 21,86 Sauerstoff.

$$5{,}459 : 21{,}86 = 1 : 4{,}004.$$

Dieses Salz enthält folglich 4 Proportionen Wasser und besteht nach Professor *Berzelius'* Atomgewichten aus

63,16 Theilen Arseniksäure,
17,13 » Natron,
19,71 » Wasser.

1,0975 geglühtes saures phosphorsaures Natron wurden mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und das phosphorsaure Blei auf ein Filtrum abgeschieden. Das im Ueberschuss zugesetzte essigsaure Bleioxyd wurde mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und das kohlensaure Bleioxyd auf ein Filter genommen. Die Flüssigkeit wurde abgedampft und geglüht; sie gab 0,570 g kohlensaures Natron, die 0,3430 g Natron entsprechen. 100 Theile saures phosphorsaures Natron enthalten folglich nach diesem Versuch 31,25 Natron.

0,377 Theile saures phosphorsaures Natron gaben in gleicher Weise behandelt 0,187 Theile kohlensaures Natron, welche 0,1126 Theile Natron enthalten; folglich enthalten

100 Theile saures phosphorsaures Natron nach diesem Versuche 29,186 Theile Natron.

Saures phosphorsaures Natron, in welchem der Sauerstoff in der Basis sich zum Sauerstoff in der Säure wie 1 : 5 verhält, besteht nach Professor *Berzelius*' Atomgewichten in 100 Theilen aus

69,54 Theilen Phosphorsäure und
30,46 » Natron.

Die Menge Natron, die ich bei zwei Versuchen erhalten habe, stimmt also mit diesen überein; und da im Uebrigen saures phosphorsaures Natron sich ganz ebenso wie die übrigen phosphorsauren Salze verhält, so unterliegt es keinem Zweifel, dass dieses Salz den gleichen Sättigungsgrad wie das arseniksaure Salz besitzt.

0,828 Theile saures phosphorsaures Natron verloren beim Glühen 0,218, und 1,4915 Theile verloren 0,390, folglich nehmen 100 Theile

nach dem ersten Versuch 35,73 Theile
und nach dem zweiten . 35,41 »
also im Mittel . . . . 35,57 Theile Wasser auf.

[168] 0,676 Theile an der Luft getrocknete, nicht zerriebene Krystalle verloren durch Glühen 0,181 und 0,603 Theile 0,162 Theile Wasser; also nehmen nach dem ersten Versuche 100 Theile saures phosphorsaures Natron 36,56 und nach dem zweiten Versuche 36,74 Theile Wasser auf. Der Unterschied in dem Ergebniss dieser beiden Versuche rührt davon her, dass bei dem letzteren trotz des Trocknens das Decrepitationswasser zwischen den Lamellen verblieb, weil das Salz vorher nicht zu Pulver zerrieben worden war. 100 Theile saures phosphorsaures Natron enthalten 30,46 Theile Natron und diese 7,792 Theile Sauerstoff, 35,57 Theile Wasser enthalten 31,636 Theile Sauerstoff.

$$7{,}792 : 31{,}636 = 1 : 4{,}060.$$

In saurem phosphorsauren Natron verhält sich mithin der Sauerstoff in der Basis zum Sauerstoff des Wassers wie 1 : 4, und dieses Salz besteht nach Professor *Berzelius*' Atomgewichten aus

51,49 Theilen Phosphorsäure,
22,56 » Natron und
25,55 » Wasser.

Aus diesen Versuchen und aus vielen anderen, die ich nicht angeführt habe, ergiebt sich unstreitig, dass beide Salze einen gleichen Sättigungsgrad besitzen und mit gleichen Proportionen Krystallwasser verbunden sind; trotzdem sind aber ihre Krystallformen, in Bezug auf Zahl und Lage der Flächen und auf Winkelwerthe, ganz verschieden und unvereinbar.

Während ich noch nach einer Verschiedenheit in der chemischen Zusammensetzung suchte, gelang es mir mehrere Male, bei der Umkrystallisirung des phosphorsauren Salzes Krystalle zu erhalten, welche die Form des sauren arseniksauren Salzes hatten. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass zwischen den beiden Salzen kein Unterschied in der chemischen Formel existirte, setzte ich die Untersuchung dieses Phänomens fort, und mehrere Male krystallisirte die ganze Lösung des sauren phosphorsauren Salzes in der Form des arseniksauren Salzes. Die Flächen, die Ausbildung der Krystalle und die Winkel waren ganz dieselben wie bei dem sauren arseniksauren Salze. Aber der Luft ausgesetzt, verloren die Krystalle bald ihre spiegelnden Flächen.

1,578 g von diesen Krystallen gaben 0,420 Wasser; 100 Theile waren also mit 36,27 Theilen Wasser verbunden gewesen, und 1,156 g gaben, in der voraus angeführten Weise behandelt, 0,563 g kohlensaures Natron, die 0,33875 g Natron entsprechen; das Salz enthält folglich 29,30 Theile Natron. Dieses Salz ist also ganz ebenso zusammengesetzt wie das vorige und wie das arseniksaure, mit welchem es dieselbe Krystallisation hat. Die Säure enthält fünfmal so viel Sauerstoff wie die Basis, und das Wasser viermal so viel.

[**169**] Wurden diese Krystalle, nachdem sie getrocknet und von der anhaftenden Mutterlauge befreit worden waren, in Wasser aufgelöst, so krystallisirten sie wieder in der gewöhnlichen Form des sauren phosphorsauren Natrons, und wenn ich die Lösung einige Zeit stehen liess, so krystallisirte sie ganz und gar ohne Rückstand in der genannten Form; hieraus folgt, dass beide verschieden krystallisirende Phosphate denselben Sättigungsgrad besitzen.

Die Flächen des sauren phosphorsauren und arseniksauren Salzes und deren Lage.

Die Grundform, ein Rectanguläroktaëder MP (Fig. 29), kommt für sich nicht vor, sondern gewöhnlich in Combination

mit den Flächen n (Fig. 31). Die Fläche P ist oft vorherrschend, die Flächen n fehlen aber nie. Die Neigung der Flächen M war nach dem Mittel mehrerer Messungen bei beiden Salzen $= 78^\circ\ 30'$ und die Neigung von P zu $P = 126^\circ\ 53'$.

Die Flächen n (Fig. 31) stehen gerade auf den Seitenflächen M, und die Kanten, welche sie mit P bilden, sind mit der geneigten Diagonale dieser Fläche parallel.

Saures phosphorsaures und arseniksaures Natron.

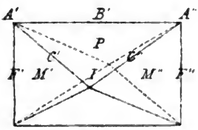


Fig. 29.

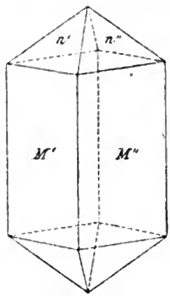


Fig. 30.

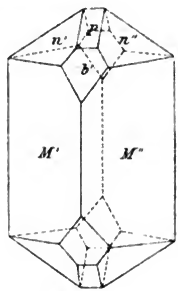


Fig. 31.

Die Kanten, welche die Fläche b mit den Seitenflächen M bildet, sind mit den Kanten parallel, die sie mit den Flächen n bildet. Die Kante, welche sie mit P bilden, ist mit der Kante parallel, die P mit P macht.

Ausser diesen Flächen kommen bei diesen Salzen noch vier andere vor, die Kanten mit den Flächen n bilden, welche mit den Kanten parallel sind, die diese Flächen mit P bilden.

Folgende Flächen mit ihren Zeichen kommen bei diesen Salzen vor:

$$P\;M\;\overset{3}{\underset{b}{I}}\;\underset{\underset{n}{1}}{A}$$

Die Winkel der Flächen.

$M' : M''$	$=$	$78^\circ\ 30'$
$P : P'$	$=$	$126^\circ\ 53'$
$P : u$	$=$	$116^\circ\ 34'$
$n' : n''' \;\&\; n'' : n''''$	$=$	$103^\circ\ 22'$
$n' : n''$	$=$	$122^\circ\ 36'$

$r : r$	$= 117^\circ\ 4'$
$n'' : n''' \ \&\ n' : n''''$	$= 133^\circ\ 48'$
$n : M$	$= 128^\circ\ 18'$
$P : M$	$= 106^\circ\ 26'$
$b' : b''$	$= 90^\circ$
$b : u$	$= 135^\circ$
$b : M$	$= 116^\circ\ 35'$
$b : P$	$= 161^\circ\ 34'$
$b : n$	$= 146^\circ\ 19'$

[170] Die Flächen und deren Lage bei der anderen Form von saurem phosphorsauren Natron.

Die Grundform, welche recht oft vorkommt, ist ein gerades Prisma mit rhombischer Basis. M' hat zu M'' (Fig. 32) nach dem Mittel mehrerer Messungen eine Neigung von $93^\circ\ 54'$.

Saures phosphorsaures Natron.

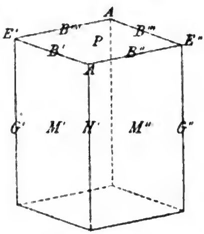


Fig. 32.

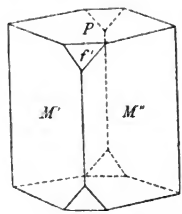


Fig. 33.

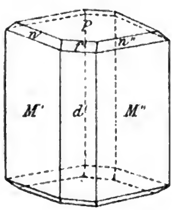


Fig. 34.

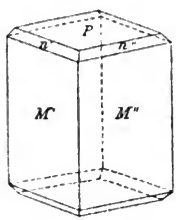


Fig. 35.

Die Fläche f ist eine gerade Decrescenz der Ecke A; sie neigt sich gegen $P = 134^\circ\ 18'$.

d ist die gerade Abstumpfung der stumpfen Seitenkante.

Die Flächen *n* stumpfen die Endkanten des Prismas ab und bilden mit der Fläche *f* Kanten, die mit der geneigten Diagonale dieser Fläche parallel sind.

s schneidet die Kanten zwischen *f* und *d* ab. Sie neigt sich gegen *P* unter einem Winkel von 144° 54′.

t stumpft die Kanten zwischen *n* und *M* ab und bildet mit *s* Kanten, die mit der geneigten Diagonale dieser Fläche parallel sind.

Ausser diesen Flächen kommt noch eine Abstumpfung der Kanten vor, die *s* mit den Seitenflächen bildet; ich habe dieselbe nicht näher bestimmt. Die Fläche *s* kommt gewöhnlich etwas gekrümmt vor.

Folgende sind die Flächen und deren Zeichen:

$$P\; M\; \underset{f}{\overset{2}{A}}\; \underset{n}{\overset{2}{B}}\; \underset{s}{\overset{1}{A}}\; \underset{t}{\overset{1}{B}}\; \underset{d}{{}^{1}H^{1}}$$

Die Neigung der Flächen.

$M' : M''$	=	93° 54′
$M : P$	=	90°
$M : d$	=	136° 57′
$P : d$	=	90°
$n : P$	=	125° 25½′
$n' : n'''$	=	70° 51′
$n : M$	=	144° 34½′
$f' : f'''$	=	88° 36′
$f : P$	=	134° 18′
$f : d$	=	135° 42′
$s' : s''$	=	109° 48′
$s : P$	=	144° 54′
$s : M$	=	125° 6′
$s : n$	=	160° 31½′
$t : P$	=	152° 52½′
$t : M$	=	117° 7½′
$t' : t'''$	=	125° 45′

[171] **Anmerkung.**

Ich habe viele Versuche angestellt und sie dann mit grosser Sorgfalt wiederholt, um einen Unterschied zwischen diesen

Salzen zu finden, weil diese Erscheinung gänzlich der Theorie widersprach, der ich voraus gehuldigt hatte, und auch derjenigen, für die bis auf einige Ausnahmen alle die Erfahrung spricht, welche die Mineralogen bisher gewonnen haben. Ich habe nur einige von diesen Versuchen angeführt, die aber hinreichen, um diese Thatsache zu beweisen. Es ist demnach festgestellt: **dass ein und derselbe Körper, der aus denselben Stoffen nach denselben Proportionen zusammengesetzt ist, zwei verschiedene Formen annehmen kann,** was auf noch unbekannten Umständen beruht. Nach der Atomentheorie kann man diese Erscheinung leicht verstehen. Verschiedene Formen sollen nämlich entstehen, je nachdem die Lagen der Atome zu einander verändert werden, die Anzahl der besonderen Formen aber, die nach der Annahme einer solchen Ansicht sich zeigen könnten, verbleibt eine ganz beschränkte.

Keine Erscheinung steht allein innerhalb des Gebietes der Physik, und das Gesetz, welches wir hier gefunden haben, kann man auf die gesammten Krystallbildungen ausdehnen. Dieselbe Erscheinung, die sich hier bei einem Salze zeigt, muss auch bei den Oxyden eintreffen können, und dieses stimmt mit dem überein, was ich bereits im Anfange dieser Abhandlung gesagt habe, nämlich, dass verschiedene chemische Verbindungen, nach denselben Verhältnissen gebildet, sich in mehrere grosse Abtheilungen von isomorphen Körpern sondern, d. h. in solche, welche eine gleiche Krystallform haben. Die Ursache, weshalb diese Abtheilungen stets die ihrer Klasse angehörige Krystallisationsform beibehalten, ist dieselbe, aus welcher das saure phosphorsaure und saure arseniksaure Natron gewöhnlich verschiedene Krystallformen annehmen. Sie liegt nämlich in der verschiedenen Stellung, welche die Atome zu einander haben.

Ich würde Unrecht thun, diese Ansicht aufzustellen, ohne sie stützen zu können. In meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand habe ich zu zeigen versucht, und ich beabsichtige, es künftig durch mehrere Beispiele zu bekräftigen, dass Kalkerde, Bittererde, Manganoxydul, Eisenoxydul, Kupfer-

oxyd, Zinkoxyd, Kobaltoxyd und Nickeloxyd zu einer Abtheilung gehören, und dass innerhalb derselben 1 Atom Metall mit 2 Atomen Sauerstoff vereinigt ist. Dieses [172] hatte Professor *Berzelius* aus chemischen Gründen schon lange vorher angenommen; dieselben chemischen Ursachen machten es zu einer Nothwendigkeit, dass er 2 Atome Sauerstoff auf 1 Atom Metall auch im Bleioxyd, im Strontian und in der Baryterde annahm. Es ist bekannt, dass die Krystallisation der Salze der einen Klasse von der Krystallisation der Salze der anderen Klasse verschieden ist. Man braucht, um sich davon zu überzeugen, nur die Reihen von kohlensauren und schwefelsauren Salzen beider Klassen zu vergleichen, welche in der Natur vorkommen.

Die Krystallisation der beiden Klassen würde also nur durch die Lage der 2 Atome Sauerstoff gegen das eine Atom Metall zu unterscheiden sein, und dass dieses sich so verhält, will ich jetzt beweisen.

Die vielen Untersuchungen des Arragonits, welche so ausgezeichnete Physiker, Mineralogen und Chemiker unseres Zeitalters beschäftigt haben, wurden mit dem Ergebniss abgeschlossen, dass seine Krystallisation gänzlich von derjenigen des Kalkspathes verschieden ist und dass die Zusammensetzung keinen wesentlichen Unterschied zeigt.

Die Krystallisation des Kalkspathes gehörte der einen Reihe an; wir wollen nun nachsehen, ob diejenige des Arragonits der anderen angehört.

Zuerst sind nach *Haüy* die Ausbildung der abgeleiteten Flächen des kohlensauren Bleioxyds und des Arragonits und die Formen, in denen beide Körper gewöhnlich vorkommen, völlig gleich, und vergleicht man hiermit *Fuchs*' Beschreibung des kohlensauren Strontians, so ist es klar, dass bei allen diesen drei Körpern die Anzahl und Lage der Flächen sowie die Ausbildung der Krystalle im Allgemeinen ganz gleich sind. Dazu kommt nun noch, dass auch die Zwillingskrystalle des Arragonits mit denjenigen des kohlensauren Bleies und Strontians vollkommen übereinstimmen.

Die Grundform des Arragonits ist nach *Haüy* ein rectan-

guläres Oktaëder, in welchem *P* sich gegen *P* 109° 28′ und *M* gegen *M* 64° 4′ neigt*).

Die Grundform des kohlensauren Bleies ist nach demselben Forscher ein rectanguläres Oktaëder, in welchem *P* sich gegen *P* unter einem Winkel von 109° 30′ und *M* gegen *M* unter einem Winkel von 62° 56′ neigt**).

[**173**] Die Grundform des kohlensauren Strontians ist nach *Fuchs*' Beschreibung ein rectanguläres Oktaëder, in welchem *P* sich gegen *P* = 109° — 111° und *M* gegen *M* = 62° neigt***).

Folglich verhält sich der Arragonit zum kohlensauren Strontian und kohlensauren Blei wie der Kalkspath zum Bitterspath und dem kohlensauren Eisen oder wie das arseniksaure Ammoniak zum phosphorsauren; und aus demselben Grunde, aus welchem ich die Arseniksäure und die Phosphorsäure als isomorph betrachte, sehe ich mich genöthigt, auch die Kalkerde im Arragonit als isomorph mit dem Bleioxyd und der Strontianerde anzusehen.

Da dieses, was ich in einer anderen Abhandlung durch mehrere Beispiele zeigen und weitläufiger darthun werde, auf alle isomorphen Körper anwendbar ist, so ist das allgemeine Gesetz für den Zusammenhang der Krystallform mit der chemischen Zusammensetzung folgendes:

Eine gleiche Anzahl Atome, wenn sie in gleicher Weise verbunden sind, bringen gleiche Krystallformen hervor, und die Krystallform beruht nicht auf der Natur der Atome, sondern auf deren Anzahl und Verbindungsweise.

Welche Modificationen dieser Satz im Uebrigen durch die kleinen Variationen erleiden kann, die wir in dem Obigen zwischen den neutralen Ammoniaksalzen von Arseniksäure und Phosphorsäure, zwischen Kalkspath und Bitterspath, kohlensaurem Strontian und Arragonit u. s. w. gefunden haben, muss ich einstweilen weiteren Untersuchungen überlassen.

---

*) *Haüy*'s Tableau comparatif, S. 6, Fig. 2. Vergl. auch Fig. 29 auf S. 49.

**) *Haüy*'s Tableau comparatif, S. 81, Fig. 9. Vergl. Fig. 29, S. 49.

***) *Schweigger*'s Journal, V, 19, S. 113.

Anmerkungen.

Eilhard Mitscherlich, am 7. Januar 1794 in Neuende im Jever'schen geboren, studirte zuerst orientalische Sprachen und Geschichte und promovirte in diesen Fächern in Göttingen, wandte sich aber dann an derselben Universität medicinischen und besonders, unter *Stromeier*'s Leitung, chemischen Studien zu, welche ihn bald so fesselten, dass er beschloss, sich ganz der Chemie zu widmen. Er ging 1818 nach Berlin, in der Absicht, sich dort zu habilitiren, und arbeitete zunächst, da die Professur der Chemie an der Universität seit *Klaproth*'s Tode (1. Januar 1817) noch nicht wieder besetzt war, in dem Laboratorium des Botanikers Prof. *Link*. Hier beschäftigte er sich mit der Untersuchung der phosphorsauren und arsensauren Salze, für welche *Berzelius* Sauerstoffproportionen gefunden hatte, die von denen aller übrigen Salze abwichen, und die *Mitscherlich* daher näher zu prüfen versuchte. In dem genannten Laboratorium wurde er mit einem Zuhörer des Prof. *Weiss*, dem nachmaligen berühmten Mineralogen *G. Rose*, bekannt*). »*Mitscherlich* erzählte mir von seinen Arbeiten mit den phosphorsauren und arsensauren Salzen, und wie er überrascht gewesen sei, zu sehen, dass die Salze beider Säuren, deren chemische Zusammensetzung er genau untersucht habe, wenn auch von der einen Säure nicht das Mindeste in dem Salze der anderen enthalten sei, doch, soweit er es beurtheilen könnte, oft eine gleiche Form hätten, und bat mich, die Krystalle zu messen. . . . Wenn sich auch *Mitscherlich* noch gar nicht mit Krystallographie beschäftigt hatte, so sah er doch ein, dass die gleiche Form ganz verschieden zusammen-

*) Wir folgen hier, z. Th. wörtlich, der vollkommen authentischen Darstellung *G. Rose*'s in dem Aufsatze »über die Entdeckung der Isomorphie« (Zeitschr. d. d. geolog. Ges. 1868, **20**, 621).

gesetzter Körper, wenn sie sich bestätigte, eine Thatsache von der grössten Wichtigkeit wäre, und dass er dadurch genöthigt sei, sich näher mit der Krystallographie zu beschäftigen. Es wurde also verabredet, dass ich *Mitscherlich* in der Krystallographie unterrichten, und, um mir von seiner Seite einen Ersatz zu geben, weil ich mich noch gar nicht praktisch mit Chemie beschäftigt hatte, ich unter seiner Leitung chemische Analysen machen sollte.«

Es begann nun eine rege gemeinsame Arbeit der beiden jungen Forscher. Zuerst wurde festgestellt, dass in der That jedesmal, wenn ein phosphorsaures Salz mit einem arsensauren derselben Base analog zusammengesetzt war, auch die Krystallform beider Salze übereinstimmte. Das sich hieraus ergebende Gesetz wurde nun weiter geprüft an den schwefelsauren Salzen zweiwerthiger und den Doppelsulfaten zwei- und einwerthiger Metalle; es zeigte sich Gleichheit der Krystallformen von Kupfer- und Manganvitriol mit 5 Mol. Wasser; eine andere, aber wieder mit einander übereinstimmende Form hatten die mit 7 Mol. Wasser krystallisirenden Sulfate von Magnesium, Nickel und Zink u. s. f. Im Sommer des Jahres 1819 lagen bereits zahlreiche Fälle vor, welche sämmtlich gelehrt hatten, dass die Gleichheit der chemischen Formel auch eine Uebereinstimmung der Krystallform bewirke. Was früher von Anderen nach dieser Richtung hin beobachtet worden war, von *Gay-Lussac*, *Bernhardi*, *Fuchs*, *Beudant* u. A., war den beiden jungen Forschern damals noch unbekannt. So hat *Mitscherlich* im Vereine mit *G. Rose* seine wichtige Entdeckung nicht nur ganz unabhängig von den früheren Forschern gemacht, sondern auch ohne sich vorher mit Krystallographie beschäftigt zu haben. »Aber er legte zu dem neuen Gebäude, das er aufführte, nicht bloss das Fundament, er ist es auch gewesen, der die meisten Bausteine zu demselben geliefert hat. Kein Chemiker und Mineralog hat die Zahl der bekannten Gruppen von isomorphen Körpern so vermehrt wie er, aber Niemand hat auch wohl so viele Krystalle dargestellt und chemisch und krystallographisch untersucht wie er, und Niemand hat wohl eine so grosse Kenntniss der künstlich dargestellten Krystalle besessen.« So vollkommen beherrschte *Mitscherlich* später die Methoden der Krystallographie, dass er nicht nur ein Meister in der Anwendung derselben gewesen ist, sondern auch diese Wissenschaft selbst mit wichtigen neuen Erfindungen und Entdeckungen bereichert hat.

Als solche mögen nur die Construction des ersten Fernrohrgoniometers und die theoretisch so ausserordentlich wichtige Entdeckung der Aenderung der Krystallwinkel mit der Temperatur genannt werden.

Kehren wir jedoch zum Sommer 1819 zurück, welcher für *Mitscherlich*'s Schicksal entscheidend werden sollte! Sein Freund und Arbeitsgenosse *G. Rose* hörte, auf einer Studienreise ins Erzgebirge begriffen, in Dresden, dass *Berzelius* auf der Rückreise von Paris daselbst anwesend sei, wagte es, nicht ohne Zagen, sich ihm vorzustellen und erzählte ihm von der Untersuchung *Mitscherlich*'s, »was er mit grosser Aufmerksamkeit anhörte, indem er deren Wichtigkeit für die Hebung so mancher Schwierigkeiten in seinem System wohl schon ahnte. *Berzelius* war so auf *Mitscherlich* aufmerksam geworden; in Berlin angekommen, machte er bald seine persönliche Bekanntschaft und fasste nun für ihn ein so lebhaftes Interesse, dass er bei einem Gastmahl, das der General *Hellwig* seinem alten Freunde *Berzelius* zu Ehren veranstaltete, und wozu er auch den Minister *Altenstein* geladen hatte, es durchzusetzen suchte, dass der Minister *Mitscherlich*, der sich der chemischen Welt noch durch nichts bekannt gemacht hatte, gleich zum Professor der Chemie an der Universität und zum Nachfolger *Klaproth*'s, des berühmtesten Chemikers seiner Zeit, ernennen möchte.« Das gelang ihm zwar nicht, aber der Minister ging auf einen anderen Vorschlag ein, *Mitscherlich* nach Stockholm zu senden, um in *Berzelius*' Laboratorium einige Zeit zu arbeiten. In Folge dessen schloss *Mitscherlich* im Herbste des genannten Jahres vorläufig seine Untersuchung ab und schrieb über dieselbe eine Abhandlung »über die Krystallisation der Salze, in denen das Metall der Basis mit zwei Proportionen Sauerstoff verbunden ist«, welche am 9. December der Berliner Akademie vorgelegt und in den Abhandlungen derselben für 1818—1819 (Berlin 1820) gedruckt wurde.

Hier berichtete er nur kurz über seine Resultate betreffend die phosphor- und arsensauren Salze, an denen er das Gesetz entdeckt habe, »dass, wenn zwei verschiedene Substanzen sich mit gleichen Voluminibus einer dritten verbinden, die beiden Körper, die aus dieser Verbindung entstehen, in allen ihren Verbindungen mit anderen Substanzen Körper hervorbringen, die nach denselben Verhältnissen zusammengesetzt sind, und dass, wenn die mit ihnen verbundene Substanz dieselbe ist,

die zwei aus diesen Verbindungen entstandenen Körper dieselbe Form haben, und dass diese Formen so übereinstimmend sind, an Werth und Anzahl der Flächen und Winkel, dass es nicht möglich ist, irgend eine Verschiedenheit, selbst nicht einmal in den Charakteren, die ganz zufällig scheinen, aufzufinden.« Da es ihm nicht gelungen sei, ausser der Phosphor- und Arsensäure zwei Säuren, welche mit derselben Basis verbunden die gleiche Krystallisation geben würden, aufzufinden, so habe er geglaubt, eine solche Uebereinstimmung bei den Verbindungen verschiedener Basen mit derselben Säure suchen zu müssen. Die erste Ausbeute sei die Gleichheit der Krystallformen entsprechender Verbindungen des Kalis und Ammoniaks gewesen, wichtiger aber noch sei ihm die Uebereinstimmung der Salze erschienen, welche die Baryterde, Strontianerde und das Bleioxyd mit denselben Säuren verbunden bilden. Er bespricht dann die krystallographischen Verhältnisse der natürlichen kohlensauren Salze der Kalkerde, des Zinkoxyds, des Eisen- und des Manganoxyduls und geht schliesslich ausführlicher auf *Bernhardi*'s, *Beudant*'s und seine eigenen Versuche über die wasserhaltigen schwefelsauren Salze ein. Diese, noch keine krystallographischen und chemischen Details enthaltende kurze Publication schliesst er mit den Worten: »dass er sich mit der Hoffnung schmeichle, dass das Studium der Krystallisationen ebenso sicher und bestimmt als die chemische Analyse das Verhältniss der Bestandtheile der Körper angeben wird.«

Erst in Stockholm, wo *Mitscherlich* bis 1821 weilte, arbeitete er seine Untersuchung über die phosphorsauren und arsensauren Salze weiter aus, besonders mit Rücksicht auf die genaueren analytischen Methoden, welche er dort kennen lernte, und gab der von ihm entdeckten Eigenschaft der Körper auf *Berzelius*' Rath einen eigenen Namen »Isomorphie«. Die in der Berliner Akademie publicirte Abhandlung, welche sich vorwiegend mit den schwefelsauren Salzen beschäftigte, vervollständigte er in einem 1820 in den Annales de Chimie et de Physique **14**, 172—190 erschienenen Aufsatze: »Sur la Rélation qui existe entre la forme cristalline et les proportions chimiques. Premier Mémoire sur l'Identité de la forme cristalline chez plusieurs substances différentes, et sur le rapport de cette forme avec le nombre des atomes élémentaires dans les cristaux.« Diesem folgte dann erst 1821 die ausführliche Mittheilung seiner Untersuchung über die

phosphor- und arsensauren Salze, zuerst schwedisch in den Denkschriften der Akademie zu Stockholm, darauf von ihm selbst ins Französische übersetzt in den Annales de Chimie et de Physique **19**, 350 (»Sur la Relation qui existe entre la forme cristalline et les proportions chimiques. II. Mémoire sur les Arséniates et les Phosphates«).

Die letztere Publication enthält nun die ersten, mit detaillirten chemischen und krystallographischen Angaben belegten Mittheilungen über die Isomorphie (welcher Name hier auch zuerst verwendet wird), zugleich aber auch den ersten Nachweis der Eigenschaft eines Körpers, in zwei ganz verschiedenen Formen zu krystallisiren, welche allerdings erst später von *Mitscherlich* durch die Entdeckung der Dimorphie des Schwefels näher begründet wurde. Von dieser Arbeit erschien eine deutsche Uebersetzung in den »Gesammelten Schriften von *Eilhard Mitscherlich*«, herausgegeben von *A. Mitscherlich*, Berlin 1896, S. 133—173. Unseren besonderen Dank zollen wir Herrn Professor *Alexander Mitscherlich* in Freiburg sowie dem Herrn Verleger, S. Mittler & Sohn in Berlin, für die Erlaubniss, diese in den »Gesammelten Schriften« mitgetheilte Uebersetzung in den Klassikern bringen zu dürfen. Einige durchaus nothwendige Aenderungen wurden daran vorgenommen, auch die in den gesammelten Schriften gegebenen Figuren, zu denen der zugehörige Text nur in der schwedischen Bearbeitung vorkommt, hier fortgelassen.

Nr. 28. **L. Pasteur,** Über die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden organischen Verbindungen. (1860.) Übers. u. herausg. von M. u. A. Ladenburg. (36 S.) *M* —.60.

» 29. **L. Wilhelmy,** Über das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet. (1850.) Herausgegeben von W. Ostwald. (47 S.) *M* —.80.

» 30. **S. Cannizzaro,** Abriss e. Lehrganges der theoret. Chemie, vorgetr. an d. k. Universität Genua. (1858.) Übersetzt von Dr. Arthur Miolati aus Mantua. Herausg. v. Lothar Meyer. (61 S.) *M* 1.—.

» 34. **R. Bunsen** u. **H. E. Roscoe,** Photochemische Untersuchungen. (1855—1859.) Erste Hälfte. Herausgegeben v. W. Ostwald. Mit 13 Figuren im Text. (96 S.) *M* 1.50.

» 35. **Jacob Berzelius,** Versuch, die bestimmten und einfachen Verhäl... nach welchen die Bestandtheile der unorgan. Na... ben vo...

» 38. R. ... gen. (1... ld. M...

» 42. A. ... um- ge... 2 S.) *M*...

» 45. H... n in d... em- b... Ost- w...

» 58. C... Luft u... ald. M...

» 66. J... über d... ente, n... lung d... von I...

» 68. I... atür- l... 69— 1... 2.40

» 72. (... c...

» 74. (

» 75.

» 88.

» 89.

» 92.

(1859.) Herausg...

» 94. **E. Mitscherl**...
...ammens...
...er Sa...